ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK • KINETIK
ELEKTROCHEMIE • EIGENSCHAFTSLEHRE



176. BAND HEFT 6 JULI 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (A)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Karl Wirtz und *K. F. Bonhoeffer*, Über die Loslösung von Protonen aus molekularem Wasserstoff mit Hilfe von Hydroxylionen. (Eingegangen am 11. 6. 36.)

A. Stern, *H. Wenderlein* und *H. Molvig*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VI. (Mit 15 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 6. 36.)

Konstanty Hrynakowsky, *Henryk Staszewski* und *Marja Szmyt*, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig in Zwei- und Dreistoffsystemen mit Mischkristallbildung. IV. Mitteilung. I. Campher-Bromcampher. II. Campher-Bromcampher Borneol. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 6. 36.)

R. Luther und *R. Hoffmann*, Das Verhalten von Chlordioxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, im Dunkeln und im Licht. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 36.)

Ortwin Reitz, Der hydrolytische Zerfall von Monochloracetat in leichtem und schwerem Wasser. (Eingegangen am 20. 6. 36.)

Lennart Smith, unter Mitwirkung von *Bror Olin*, Über die Spezifität der Salzwirkung bei einigen Ionenreaktionen. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 6. 36.)

S. Kilpi, Die Dissoziationskonstanten und die Basen-Titration in Eisessig in Beziehung zum Wassergehalt des Lösungsmittels. (Eingegangen am 22. 6. 36.)

H. Ulrich und *G. Spiegel*, Untersuchungen über Amalgam-Konzentrationsketten und Elektroden zweiter Art in nichtwässerigen Lösungsmitteln. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 6. 36.)

Feinbau und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren.

Von

Peter A. Thiessen und **Joachim Stauff.**

(Mit 21 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 5. 36.)

An sehr reinen Einkristallen von *Na*-Stearat, sowie an geordneten Aggregaten von *Na*-Palmitat wurden die Größen der Elementarzellen röntgenographisch bestimmt; beim *Na*-Stearat konnte die Strukturanalyse bis zur Raumgruppe durchgeführt werden.

Es wurde festgestellt, daß die fettsauren *Na*-Salze in zwei verschieden stabilen Modifikationen vorkommen, die durch eine monotrope Umwandlung miteinander verbunden sind. Der scharfe Umwandlungspunkt wurde optisch, thermisch und dilatometrisch festgelegt; er liegt weit unterhalb des genotypischen Umwandlungspunktes.

Röntgenographisch wurde festgestellt, daß die instabile α-Form rhombisch, die stabile β-Form monoklin kristallisiert. Es konnte gezeigt werden, daß der wesentliche Unterschied der beiden Modifikationen darin besteht, daß zwei mit den *COONa*-Endgruppen aneinanderstoßende Moleküle sich einmal in cis- das andere Mal in trans-Stellung gegenüberstehen. Aus der dadurch bedingten gegenseitigen Stellung der Moleküldipole ergeben sich die Entstehungsbedingungen und die Stabilitätsverhältnisse der beiden Modifikationen.

Einleitung.

Das übersichtlichste und entwicklungsfähigste Modell eines organischen Micellkolloides ergibt sich in den Alkalisalzen der höheren normalen Fettsäuren (Seifen). Aber bereits an diesem scheinbar einfachen System treten Zustandsänderungen auf, die nur durch Änderungen im stofflichen Gefüge des Kernes der Micelle erklärt werden können.

An den Seifen wurde die Kristallnatur der Micellkerne bereits durch ultramikroskopische Beobachtungen[1]) wahrscheinlich gemacht; der exakte Nachweis liess sich durch röntgenographische Untersuchungen erbringen[2]). Das Material der Teilchen unterliegt beim Schmelzpunkt der Fettsäuren, die den Salzen jeweils zugrunde liegen,

[1]) Zsigmondy und Bachmann, W., Kolloid-Z. **11** (1912) 145. McBain und Salmon, Proc. Roy. Soc. London (A) **98** (1921) 395. [2]) Thiessen, P. A. und Spychalski, R., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 435.

einer charakteristischen Umwandlung[1]). Diese konnte näher ergründet werden durch die Untersuchung erzwungen oder freiwillig orientierter, ultramikroskopisch kleiner, stäbchenförmiger Teilchen. Darüber hinaus war aber mit weiteren Komplikationen im Gitter der fettsauren Salze bei Temperaturen zu rechnen, die weit unterhalb des eben bezeichneten Umwandlungspunktes liegen. Im besonderen ließ sich das Auftreten von Modifikationen verschiedenen Energieinhaltes vermuten. Hinweise darauf ergaben sich aus der Erfahrung, daß die höheren Fettsäuren, deren Ester und die entsprechenden Alkohole in verschiedenen Formen auftreten können.

Eine unumgänglich notwendige Voraussetzung für die genaue Erforschung derartiger Zustandsänderungen ist die Vermessung wohldefinierter, guter Kristalle der fettsauren Salze von mindestens mikroskopischen, am besten aber makroskopischen Dimensionen. Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen gelang es, ein einfaches Verfahren zur Darstellung derartiger Kristalle von Natriumsalzen langkettiger normaler Fettsäuren auszubilden.

Die nachfolgend mitgeteilten Untersuchungen konnten zeigen, daß die Natriumsalze normaler höherer Fettsäuren bereits unterhalb der genotypischen Umwandlung in zwei Modifikationen auftreten, die durch eine monotrope Umwandlung verbunden sind. Es gelang, den räumlichen Feinbau beider Modifikationen genau zu vermessen und die verschiedene Stabilität der beiden Formen im Zusammenhang mit den äußeren Bedingungen ihrer Entstehung und Umwandlung zu klären.

1. Darstellung des Kristallmaterials.

Um die Natriumsalze von Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure zur Kristallisation zu bringen, mußten diese Stoffe in größtmöglicher Reinheit dargestellt werden. Durch Umkristallisieren der handelsüblichen Seifen bzw. Fettsäuren kommt man nicht zum Ziele; der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß die Salze der höheren Fettsäuren untereinander und mit den Fettsäuren selbst Mischkristalle bilden. Es wurden daher die zu untersuchenden Stoffe auf einem sicher zum Ziel führenden Umwege dargestellt: Aus der Fettsäure wurden die Äthyl- bzw. Methylester hergestellt, mehrfach gereinigt und zu fettsauren Salzen verseift.

Im einzelnen wurde dabei folgendermaßen vorgegangen: Handelsüblich reinste Stearinsäure (bzw. Palmitinsäure, Myristinsäure) wurde

[1]) THIESSEN, P. A. und EHRLICH, E., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453.

dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Stearinsäure wurde mit 3%igem salzsaurem Äthylalkohol, Palmitin- und Myristinsäure mit 3%igem salzsaurem Methylalkohol verestert. Die Ester wurden nach einer Kristallisation aus Alkohol mehrfach einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen, als einer wirklich zuverlässigen Reinigungsmethode[1]). Die Ester kristallisierten in großen, gut ausgebildeten Kristallen und zeigten (der flüssige Myristylester ausgenommen) die von SMITH angegebenen Schmelzpunkte.

Die reinen Ester wurden mit alkoholischer Natronlauge bei Wasserbadtemperatur verseift. Durchleiten von Stickstoff hielt dabei die Kohlensäure der Luft fern. Die fettsauren Salze fielen nach diesem Verfahren als feste, undurchsichtige Massen an. Beim Aufnehmen mit absolutem Alkohol unter Stickstoff bildete sich ein durchscheinendes Gel, welches nach Absaugen der Mutterlauge zur Reinigung noch einmal auf die gleiche Weise behandelt wurde. Beim Stehen solcher Alkoholgele von *Na*-Stearat und *Na*-Palmitat in der Kälte unter Stickstoff wachsen nach dem Verdunsten des Alkohols schöne blättchenartige Kristalldrusen. Beim Myristat kommt man auf diese Weise nicht zu guten Kristallen; durch die beträchtliche Löslichkeit des Salzes in Alkohol erhält man immer zusammenklebende feste Massen. Es konnten jedoch unter dem Mikroskop Kriställchen beobachtet werden, die nach sehr langem Stehen einer verdünnten alkoholischen Myristatlösung im Eisschrank entstanden waren. Kristalle von *Na*-Stearat und *Na*-Palmitat wurden nicht erhalten, wenn man die alkoholische Lösung in der Wärme eintrocknen ließ.

Durch eine Reihe von Versuchen konnte beobachtet werden, daß die erste Ausscheidung von fester Substanz beim *Na*-Stearat beim Abkühlen immer erst bei etwa 50°, bei *Na*-Palmitat bei etwa 40°, und bei *Na*-Myristat bei etwa 30° erfolgt. Die Löslichkeit der Substanzen mußte demnach oberhalb der genannten Temperaturen eine beträchtliche Zunahme erfahren, was bei der Sprunghaftigkeit der Änderung bereits auf das Vorliegen verschiedener Modifikationen hindeutete. Durch die folgenden Untersuchungen fand diese Annahme ihre Bestätigung.

In der Lösung selbst erhielt man von *Na*-Stearat Kristalle in Form von sehr dünnen Blättchen und Sternchen, wenn man der Lösung von vornherein einige Milligramme Harnstoff zusetzte.

---

[1]) SMITH, J. C., J. chem. Soc. London **1931**, 802.

2. Strukturuntersuchung der kristallisierten Seife.

Das aus Alkohol gewonnene kristallisierte *Na*-Stearat enthielt zahlreiche gut ausgebildete Kristalle, darunter auch gut abtrennbare Einkristalle. Diese zeigten eine im Mikroskop deutlich erkennbare fehlerfreie Tracht ohne Verwerfungen und Aufwachsungen, und löschten polarisiertes Licht vollkommen einheitlich aus. Obwohl solche gut ausgebildeten Kristalle nur eine Größe von etwa 0·5 bis 1 mm Länge, 0·2 bis 0·3 mm Breite und 0·02 mm Dicke besaßen, reichten sie zu einer Untersuchung der Struktur mit Röntgenstrahlen vollkommen aus. *Na*-Palmitat bildet keine gut abtrennbaren Einkristalle, sondern verworfene und gespaltene, drusenartige Aggregate, die eine vollständige Röntgenuntersuchung unmöglich machten; bei *Na*-Myristat war das kristalline Material für Röntgenaufnahmen, außer Pulverdiagrammen, überhaupt nicht brauchbar.

Wegen des vorliegenden gut ausgebildeten Materials von *Na*-Stearat wurden die nachfolgenden Untersuchungen vorwiegend an diesem ausgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse können ohne Bedenken auf die beiden anderen Substanzen erweitert werden; denn die langkettigen Paraffinderivate gleicher Art unterscheiden sich erfahrungsgemäß nur in den Eigenschaften, die durch die Kettenlänge bedingt sind, sofern man die Verbindungen mit grader bzw. ungrader *C*-Atomzahl in eine homologe Reihe zusammenfaßt. Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf *Na*-Stearat, wenn von anderem nicht ausdrücklich die Rede ist.

Na-Stearat und *Na*-Palmitat wurden analytisch auf ihre Reinheit geprüft, wobei die Gehalte an *C* und *H* durch Verbrennungen, die Werte von *Na* durch konduktometrische Titration einer sehr verdünnten Seifenlösung bestimmt wurden.

Analysenergebnisse.

Na-Stearat:

%	*C*	*H*	*Na*
ber.	70·80	11·06	7·53
gef.	70·37	11·41	7·50

Na-Palmitat:

%	*C*	*H*	*Na*
ber.	69·1	11·26	8·28
m gef.	68·78	11·14	8·24

Die Substanzen liegen demnach als reines neutrales *Na*-Stearat bzw. *Na*-Palmitat ohne Kristallalkohol vor.

3. Optische und röntgenographische Untersuchung der *Na*-Stearat-Kristalle aus alkoholischer Lösung.

Fig. 1 zeigt eine Aufnahme von *Na*-Stearat-Kristallen verschiedener Erscheinungsformen, und zwar ein Paket von Blättchen (Fig. 1a) und einen Einkristall (Fig. 1b), betrachtet in Richtung der Blättchennormalen. Die Begrenzungswinkel (Fig. 1c) zwischen (010) und (100)

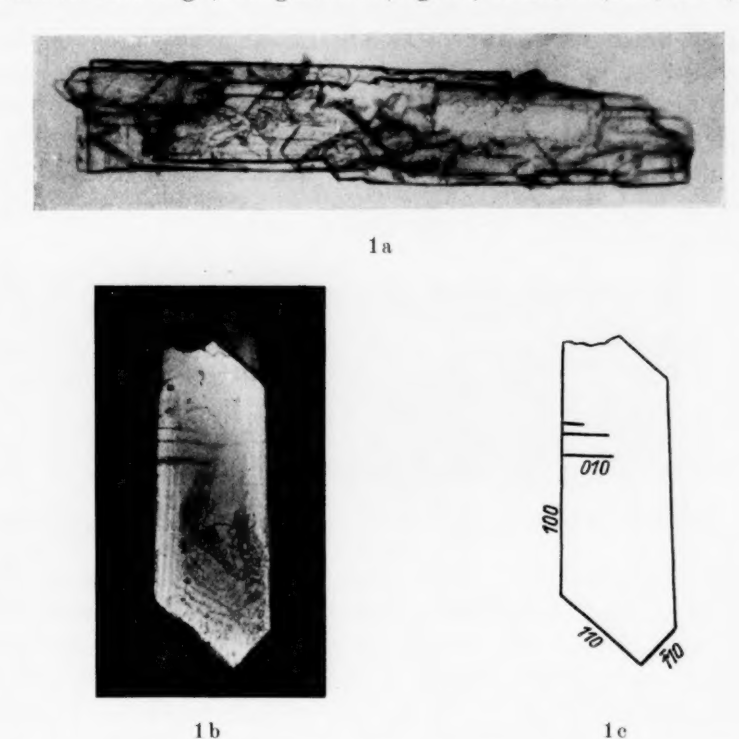


Fig. 1. Kristalle von *Na*-Stearat (Aufnahme in Richtung der Blättchennormalen). a) Schichtung von Kristallblättchen. b) Einkristall. c) Indizes der Kristallflächen.

betragen 90°. Der andere Winkel, der auf der Fig. 1b zu erkennen ist, beträgt 92·7° und ist, wie die nachfolgende röntgenographische Untersuchung zeigte, der Winkel zwischen (110) und (110). Er stimmt mit dem röntgenographisch gemessenen Winkel (92·5°) gut überein. Die Auslöschungsrichtung des polarisierten Lichtes liegt genau rechtwinklig zu den bevorzugten kristallographischen Richtungen.

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv, da die Farben steigender Ordnung bei konoskopischer Beobachtung und zwischengeschaltetem Gips Rot I parallel $n(\alpha)$ liegen.

Fig. 2 zeigt die häufigste Erscheinungsform der Kristalle, in Richtung parallel der Blättchenebene aufgenommen. Die Blättchen zeigen eine außerordentlich leichte Spaltbarkeit in dieser Ebene und blättern mühelos auseinander, was durch die Art des Gitterbaues durchaus verständlich wird. (Dieselbe Erscheinung wurde bei Fettsäurekristallen beobachtet und erklärt.[1]) Die Auslöschung des polarisierten Lichtes in der Fläche (100) ist ebenfalls rechtwinklig. In der Fläche (010) konnte die Auslöschung wegen der Form der Blättchen noch nicht festgestellt werden. Das Kristallsystem ließ sich auf diese Weise nicht eindeutig bestimmen, die Mindestsymmetrie ist danach jedoch monoklin.

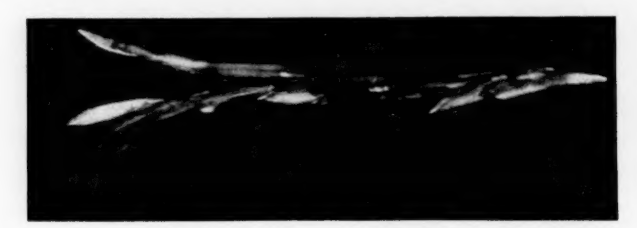


Fig. 2. Schichtung von *Na*-Stearatblättchen (Aufnahme in Richtung der Blättchenebene).

Zur genauen Strukturuntersuchung wurden von optimal ausgebildeten Kristallen Röntgenaufnahmen nach der Methode von LAUE und nach der Drehkristallmethode gemacht. Die LAUE-Aufnahmen dienten nur zur Feststellung der Symmetrie und ergaben, daß das aus Alkohol kristallisierte *Na*-Stearat nicht dem monoklinen, sondern dem rhombischen System angehört. Zu den Drehkristallaufnahmen diente die Vakuumkammer von E. FRANKE[2]) mit einem Durchmesser von 114·4 mm. Die mechanische Drehvorrichtung wurde für unsere Zwecke am Kammerdeckel angebracht, und trug den Goniometerkopf. Der gut gefettete Deckel wurde ohne Gummidichtungsring auf die Kammer aufgesetzt, in der das Vakuum mühelos längere Zeit aufrechterhalten werden konnte.

---

[1]) BRILL, H. und MEYER, K. H., Z. Kristallogr. **67** (1928) 570. [2]) FRANKE, E., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 454.

Die Justierung der Kristalle auf dem Goniometerkopf war wegen ihrer Kleinheit äußerst schwierig und erfolgte in der üblichen Weise mittels Mikroskops und Fernrohrs durch direkte Beobachtung und Verfolgung der Wanderung eines Lichtreflexes. Eine Feinjustierung wurde durch kurz belichtete Probeaufnahmen bei kleinem Filmabstande in der Kammer durchgeführt.

Als Quelle für die Röntgenstrahlung diente ein offenes SEEMANN-Röntgenrohr (1934), das durch eine besondere Anordnung der Kathode einen außerordentlich intensiven und scharfen Brennfleck (Strichfokus) besaß[1]). Man kam dadurch mit verhältnismäßig kurzen Be-

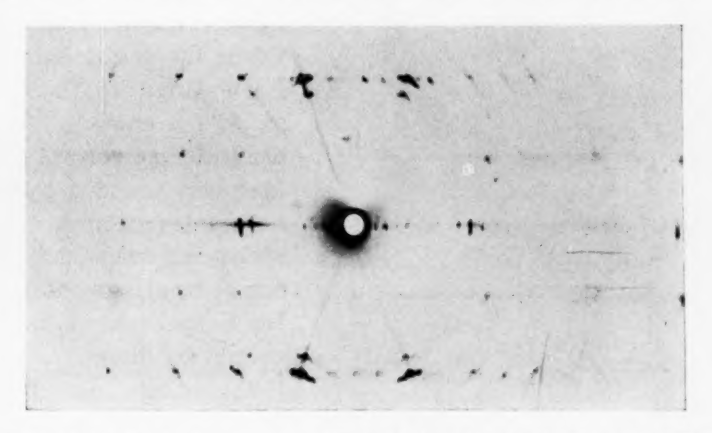


Fig. 3. Drehkristallaufnahme von aus Alkohol krist. rhomb. *Na*-Stearat bei Drehung um die *a*-Achse; *CuK*-Strahlung.

lichtungszeiten aus. Als Strahlung diente gewöhnlich die CuK_α-Strahlung. Einige Aufnahmen wurden mit FeK_α-Strahlung an einem technischen Siemens-Rohr gemacht.

Eine Aufnahme bei Drehung um die Richtung der *a*-Achse der Elementarzelle zeigt Fig. 3. Die innersten, dem Null-Strahl am nächsten gelegenen Reflexe (002, 003 usw.) entsprechen den großen Gitterkonstanten und sind (auf dem Original deutlich) von der 2. bis zur 19. Ordnung verfolgbar. Außer dieser Aufnahme wurden noch Aufnahmen bei Drehung um die *b*-Achse und um (110) gemacht. Fig. 4 (S. 404) zeigt eine Aufnahme bei Drehung um die *b*-Achse.

---

[1]) Die Anordnung wurde von Herrn Dr. W. WITTSTADT am hiesigen Institut konstruiert (noch nicht veröffentlicht).

Die Identitätsabstände der drei Aufnahmen wurden bestimmt zu:

$$a = 8{\cdot}04;\quad b = 9{\cdot}24;\quad d = 12{\cdot}25;\quad c = 51{\cdot}77\ \text{Å}.$$

Die Strukturanalyse des *Na*-Stearats wurde bis zur Bestimmung der Raumgruppe durchgeführt. Die genaue Bestimmung der Atomlagen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht, da es zunächst nur auf eine bestimmte Feststellung bezüglich der Symmetrie der Raumgruppe ankam, um gewisse nachher erörterte Eigentümlichkeiten zu erklären.

Die doppelte Kettenlänge der Stearinsäure beträgt nach A. Müller[1]) 48·84 Å, der Atomradius des Natriums ist 1·89 Å; letzterer zweimal eingesetzt würde die gesamte doppelte Kettenlänge des *Na*-Stearats zu 52·7 Å ergeben. Wegen der Differenz von 1 Å gegenüber der gefundenen Gitterkonstante (c) könnte man zunächst annehmen, daß c nicht der Kettenlänge entspräche. Die Kette könnte z. B. etwas geneigt auf ihrer Grundfläche (001) stehen, der Abstand dieser Netzebenen dadurch etwas kleiner sein und der Kristall dem monoklinen System angehören. Die restlose Identifizierung der Reflexe auf den Drehkristallaufnahmen gelingt aber mittels der quadratischen Form für das rhombische System. Auch lassen Laue-Aufnahmen die Symmetrie des rhombischen Systems deutlich erkennen. Die Gitterkonstante c stellt daher die wahre Länge zweier *Na*-Stearat-Molekülketten dar, wie sie sich im Gitter anordnen. Die Differenz der gefundenen und der berechneten Werte führt daher zu dem Schluß, daß das Natriumatom möglicherweise nicht mit seinem Mittelpunkt in der Verlängerung der Kettenachse liegt. Weiterhin wäre möglich, daß Polarisationseffekte das Atom erheblich deformieren.

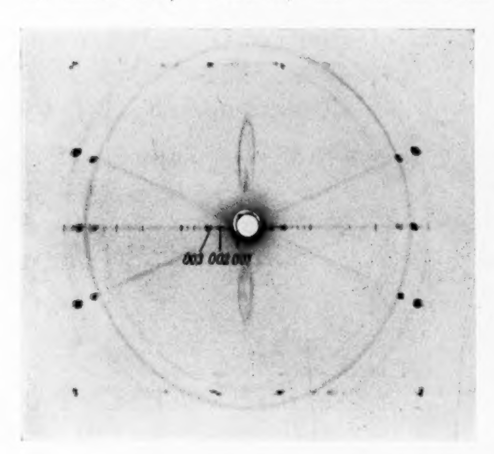


Fig. 4. Drehkristallaufnahme von aus Alkohol krist. rhomb. *Na*-Stearat bei Drehung um die *b*-Achse; *FeK*-Strahlung[2]).

[1]) Müller, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **114** (1927) 542. [2]) Die Ringe rühren vom Klebwachs her, das zur Befestigung des kleinen Kristalls diente.

Bei der Drehaufnahme um (110) wurde ein Identitätsabstand $d = 12{\cdot}25$ gefunden; ein basiszentriertes Gitter kann also nicht vorliegen, denn der Abstand entspricht der wirklichen Diagonalenlänge der Grundfläche der Elementarzelle.

$$9{\cdot}24^2 + 8{\cdot}04^2 = 12{\cdot}26^2.$$

Die Berechnung der Anzahl der Moleküle des Elementarkörpers aus der Dichte (Bestimmung siehe unten), dem Molekulargewicht, dem Volumen der Elementarzelle und der Masse des Wasserstoffatoms ergab, daß 8 (ber. 7·94) Moleküle in der Zelle vorhanden sind. Da immer zwei Molekeln in der c-Achse liegen, muß das Gitter eine „Basis" wegen der vier noch verbleibenden Punktlagen besitzen. Die Translationsgruppe ist jedoch Γ_0.

Aus den fehlenden Reflexen konnte ferner die für diese Auslöschungen charakteristische Raumgruppe bestimmt werden[1]). Die Zahl der Moleküle in der Zelle und die Tatsache, daß zwei Moleküle in Richtung der c-Achse hintereinander angeordnet sind (siehe weiter unten), ermöglichen eine Einschränkung der möglichen Raumgruppen auf D_{2h}^1 und D_{2h}^5 und der wahrscheinlichen Raumgruppen auf D_{2h}^9. Der Strukturfaktor von D_{2h}^5 müßte aber für $(hk0)$ bei ungradem h gleich Null werden; in unseren Aufnahmen treten jedoch alle Reflexe von $(hk0)$ auf, so daß diese Raumgruppe ausscheidet. Dagegen werden die Identitätsverhältnisse (Tabelle 1) durch den Strukturfaktor der Raumgruppe D_{2h}^9 für die Basiskoordinaten $x \sim 0{\cdot}275$, $y \sim 0{\cdot}32$ richtig wiedergegeben, so daß die Raumgruppe D_{2h}^9 den Beobachtungen am besten entspricht.

Tabelle 1. Intensitäten der Reflexe $(hk0)$.

Indizes	Intens. ber.	Intens. beob.
2 0 0	400	s.st.
0 2 0	380	s.st.
1 1 0	5	s.schw.
1 2 0	38	schw.
1 3 0	12	s.schw.
2 1 0	416	s.st.
2 2 0	230	st.

[1]) Hierzu wurden die Auslöschungstabellen von HERRMANN, K., Z. Kristallogr. 68 (1928) 289 und die Internationalen Tabellen zur Strukturbestimmung benutzt.

4. Veränderungen der kristallisierten Seifen beim Erhitzen.

Durch die Untersuchungen von THIESSEN und seinen Mitarbeitern[1]) wurde bekannt, daß die Struktur eines fettsauren Salzes bei derjenigen Temperatur eine Veränderung erleidet, bei welcher die Stammsubstanz — die Fettsäure — schmilzt (genotypische Umwandlung). Weiterhin konnte F. DUPRÉ LA TOUR[2]) durch Röntgenuntersuchungen die Umwandlungspunkte der schon länger als polymorph bekannte Fettsäuren festlegen. Man durfte daher annehmen, daß außer bei den Schmelzpunkten auch bei den Umwandlungspunkten der Fettsäuren an deren Salzen (Seifen) irgendwelche Veränderungen im Kristallgefüge hervortreten würden.

In der Tat konnte beim Erhitzen einer kristallisierten Seife im Schmelzpunktsröhrchen beim *Na*-Stearat bzw. *Na*-Palmitat bei etwa 50° bzw. 42° eine plötzliche Formveränderung der Kriställchen beobachtet werden. Diese begannen sich plötzlich zu krümmen und auseinander zu spreizen; diese Erscheinung blieb aus bei wiederholtem Abkühlen und Erhitzen.

Noch besser konnte man diesen Vorgang im Mikroskop mit heizbarem Objekttisch verfolgen. Wieder wurden bei den genannten Temperaturen die beschriebenen Erscheinungen beobachtet, die außerordentlich scharf einsetzten. Beim Betrachten des Vorganges im polarisierten Lichte unter Zwischenschalten eines Gipsplättchens Rot I wurde festgestellt, daß die Interferenzfarbe beim Durchlaufen der genannten Temperaturen zwischen Blau und Gelb plötzlich wechselte. Der Charakter der Doppelbrechung kehrte sich demnach um[3]). Beim Abkühlen änderte sich nichts mehr, ebensowenig beim nochmaligen Erhitzen. Bei den genannten Temperaturpunkten tritt also eine nicht reversible Umwandlung auf. Die Untersuchung mit einem BABINET-Kompensator zeigte, daß dieser Vorgang von der Änderung der Seifen am Schmelzpunkt der Fettsäure wesensverschieden ist[4]). Die Doppelbrechung bleibt bei steigenden Temperaturen bis zur Umwandlung konstant, ändert sich plötzlich und ist dann weiter konstant, bis die genotypische Umwandlung ein langsames Absinken verursacht[4]).

---

[1]) THIESSEN, P. A. und EHRLICH, E., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453. THIESSEN, P. A. und v. KLENCK, J., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 335. [2]) DUPRÉ LA TOUR, F., Ann. Physik **18** (1932) 199. [3]) Letztere Untersuchung konnte nur beim *Na*-Stearat vorgenommen werden, da vom *Na*-Palmitat nicht genügend große, gut ausgebildete Kristalle zur Verfügung standen. [4]) Vgl. dazu THIESSEN, P. A. und v. KLENCK, J., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 335.

Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein einer echten Umwandlung ist das Auftreten eines thermischen Effektes bei den Temperaturen, bei welchen die plötzliche Änderung der optischen Eigenschaften wahrgenommen wurde. Um diesen festzustellen, wurden Erhitzungs- und Abkühlungskurven von *Na*-Stearat und *Na*-Palmitat aufgenommen.

Als Erhitzungsgefäß diente ein verzinnter Messingzylinder von etwa 10 cm³ Fassungsvermögen mit einer auf Asbest angebrachten Heizwicklung. Das Gefäß wurde durch einen Deckel verschlossen, durch den in Porzellanrohren drei Thermoelemente geführt wurden. Diese reichten verschieden tief in die Substanz hinein, und die auf diese Weise an verschiedenen Stellen vorgenommenen Temperaturmessungen wurden durch Hintereinanderschalten der Thermoelemente summiert. Die Eichung der Thermoelemente erfolgte durch Aufnahmen der Schmelzpunktshaltestrecken von reiner Stearin-, Palmitin- und Myristinssäure. Zur Messung wurde das Gefäß in Watte verpackt und in ein DEWAR-Gefäß gebracht.

Die Erhitzungskurven (Fig. 5 und 6) zeigen bei den für die einzelnen Salze charakteristischen Temperaturen (*Na*-Palmitat 42°; *Na*-Stearat 52°) bei der Erhitzung deutliche Haltestrecken; die Abkühlungskurven verlaufen vollkommen kontinuierlich, ebenso die hier nicht gezeichneten Kurven bei wiederholter Erhitzung. Die Umwandlung ist also auch hier deutlich monotrop.

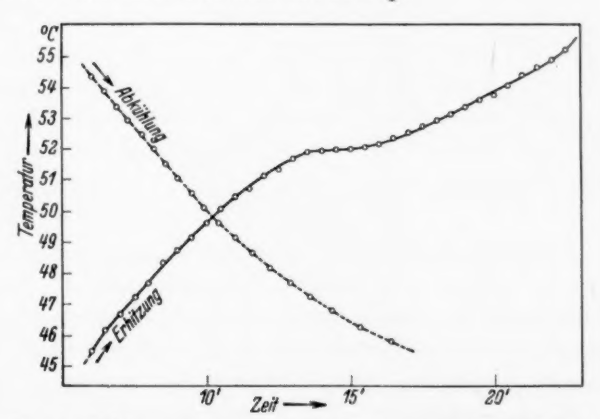


Fig. 5. Erhitzungs- und Abkühlungskurve von *Na*-Stearat.

Es erhob sich nun die Frage nach den Stabilitätsverhältnissen der beiden Modifikationen. Die ursprüngliche, aus Alkohol kristallisiert erhaltene Form sei mit α, die durch Erhitzen entstandene mit β bezeichnet. In bezug auf die Stabilität bestehen folgende Möglichkeiten, die geprüft werden müssen:

1. Der Umwandlungspunkt liege auf einer Gleichgewichtskurve der beiden Formen; die α-Form sei bei niedriger, die β-Form bei höherer Temperatur stabil. Die an sich reversible Umwandlung erscheine durch Hemmungen nicht reversibel, etwa derart, daß die β-Form wegen mangelnder Kristallkeimbildung und äußerst geringer Kristallisationsgeschwindigkeit sehr lange unterkühlt werden könne.

2. Der Umwandlungspunkt liege nicht auf einer Gleichgewichtskurve der beiden Modifikationen. Die Umwandlung sei tatsächlich irreversibel, und der Umwandlungspunkt habe keine ausgesprochene

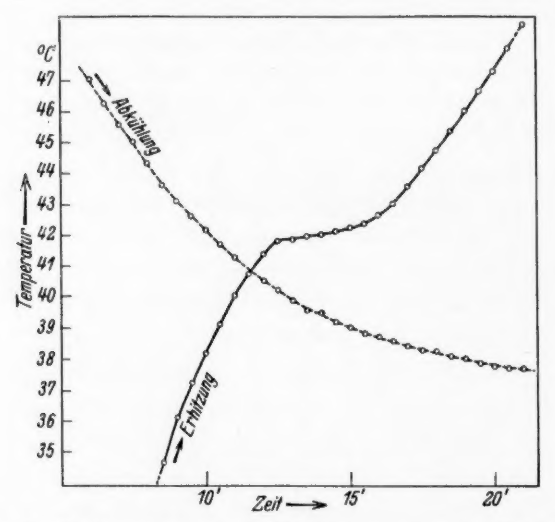


Fig. 6. Erhitzungs- und Abkühlungskurve von Na-Palmitat.

thermodynamische Bedeutung. Einzig die Umwandlungsgeschwindigkeit erfahre bei dieser Temperatur einen sehr großen Anstieg. In diesem Fall könnte die α-Form entweder total instabil sein, d. h. sie könnte überhaupt nicht mit der β-Form ins Gleichgewicht kommen, oder sie könnte partiell instabil sein, d. h. sie besitze bei höherem Druck ein Zustandsfeld in der p, T-Ebene, in welchem sie stabil ist, und welches durch eine Gleichgewichtskurve vom Zustandsfeld getrennt ist.

Um zwischen diesen Fällen zu unterscheiden, wurden mit den Substanzen Erhitzungsversuche durchgeführt. Hierzu diente ein Thermostat, in welchen ein Glasröhrchen gebracht wurde, das die Substanz enthielt und mit Stickstoff gefüllt war. Die Temperatur

des Thermostaten konnte im Bereiche zwischen 20° und 80° bei beliebigen Punkten auf etwa 0·1° konstantgehalten werden. Das Röhrchen wurde jeweils zur Betrachtung im Mikroskop aus dem Thermostaten genommen. Zur einwandfreien Erkennung der Formen dienten die Doppelbrechung sowie einige charakteristische Rißkanten.

Im Falle 1 müßte die β-Form in die α-Form umwandelbar sein, wenn man die Keimbildung durch Impfen mit α-Substanz begünstigt, oder die Kristallisationsgeschwindigkeit durch Tempern auf eine Temperatur nahe unter dem Umwandlungspunkt erhöht, oder schließlich beide Maßnahmen zugleich anwendet. Impfen wie Tempern blieben aber ohne Wirkung. β-Stearat bzw. β-Palmitat wurden mit α-Stearat bzw. α-Palmitat gemischt wochenlang stehengelassen. Außerdem wurden die Mischungen 1 Woche lang bis in die unmittelbare Nähe des Umwandlungspunktes erhitzt. Eine Umwandlung war in keinem Falle zu beobachten[1]). Es bietet sich also kein Anhalt dafür, daß der Umwandlungspunkt auf einer Gleichgewichtskurve der beiden Modifikationen liegt.

Im Falle 2 könnte der Umwandlungspunkt zunächst durch eine besonders hohe Umwandlungsgeschwindigkeit vorgetäuscht werden, hervorgerufen durch zu schnelle Erhitzung. Da in diesem Falle das α-Stearat in dem ganzen Gebiet der p, T-Ebene des β-Stearates instabil sein müßte, sollte man durch Impfen mit β-Stearat bei der Kristallisation aus Alkohol die β-Form erhalten. Eine alkoholische Na-Stearatlösung wurde mit β-Stearat unterhalb des Umwandlungspunktes versetzt, jedoch konnte bei der Abscheidung immer nur α-Stearat beobachtet werden. Dies ist jedoch kein eindeutiger Beweis für die thermodynamische Stabilität der reinen Phase; denn es besteht durchaus die Möglichkeit, daß das Lösungsmittel auf die Entstehung der Modifikationen Einfluß nimmt. Tatsächlich kristallisiert beim Umkristallisieren aus Benzol, in dem die Seifen in geringem Maße löslich sind, immer die β-Form bei niedriger Temperatur aus. Weiterhin müßte im Falle 2 die Umwandlungsgeschwindigkeit, falls sie kontinuierlich anstiege und der Umwandlungspunkt durch methodische Fehler vorgetäuscht wäre, sich verfolgen lassen; es müßten schon unterhalb des eigentlichen Umwandlungspunktes Umwandlungen zu beobachten sein, wenn man nur lange genug bei den entsprechenden Temperaturen verweilt. Bei mehrtägigem Tempern von α-Na-Stearat auf 30°, 40°, 45° und 50° war eine Ver-

[1]) Diese Versuche wurden auch röntgenographisch kontrolliert.

änderung ihrer Eigenschaften nicht zu beobachten. Die Umwandlung tritt tatsächlich immer wieder scharf an den angegebenen Punkten ein. Die Punkte konnten auf diese Weise durch sehr langes Erhitzen genau festgelegt werden. Die Temperatur wurde hierzu in dem betreffenden Gebiet in einer halben Stunde immer um etwa 0·1° gesteigert. Als Umwandlungspunkt wurde die Temperatur bezeichnet, bei der die erste Veränderung wahrgenommen werden konnte (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Substanz	Zahl der C-Atome	Umwandl.-Temperatur	ΔT	Umwandl.-Temperatur*)
Na-Stearat	C_{18}	51·5	8·8	54
Na-Palmitat	C_{16}	42·7	8·7	53 oder 40
Na-Myristat	C_{14}	34·0		33 oder 24

*) Umwandlungspunkte der entsprechenden Fettsäuren nach DUPRÉ LA TOUR[1]).

Beim *Na*-Myristat war wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen von Kristallen und ihrer Kleinheit (vgl. Fig. 7) diese Methode die einzige, um die Umwandlung nachzuweisen und ihren Temperaturpunkt festzulegen. Einige Kriställchen wurden hierzu auf einem Objektträger mit aufgekittetem Deckglas in den Thermostaten gehängt.

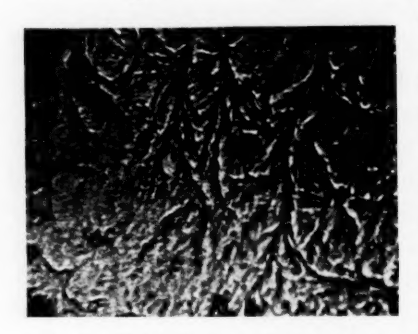


Fig. 7. Kristalle von *Na*-Myristat.

Da die festgestellte Umwandlung einem Punkt auf einer Gleichgewichtskurve nicht entspricht, muß also eine andere Ursache dafür vorhanden sein, welche die Umwandlung immer wieder an einer scharf bestimmbaren Stelle eintreten läßt. Mit den Beobachtungen vereinbar wäre die Auffassung, daß die Schärfe des Umwandlungspunktes ihre Ursache in der Bildung einer intermediären — möglicherweise flüssigen — Phase hat, die sich sehr schnell in die stabile Form umwandelt (vgl. dazu S. 426).

Schließlich bleibt noch die Frage zu klären, ob die α-Form total oder partiell instabil ist. Eine Form ist in bezug auf eine andere

[1]) DUPRÉ LA TOUR, F., Ann. Physik 18 (1932) 199.

dann total instabil, wenn die spezifischen Volumina und die spezifischen Wärmen der instabilen Form größer als die der stabilen sind; sie ist partiell instabil, wenn sie kleiner als die der stabilen sind[1]). Aus den unten angeführten Dichtemessungen ist zu erkennen, daß die α-Form ein kleineres spezifisches Volumen hat als die β-Form. Weiterhin ist aus der Verschiedenheit der Neigungen der Erhitzungskurven (siehe Fig. 5 und 6) zu ersehen, daß die spezifische Wärme der α-Form ebenfalls kleiner ist, als die der β-Form. Die α-Form ist also partiell instabil, und es ist zu erwarten, daß bei höheren Drucken eine Gleichgewichtskurve der beiden Formen existiert.

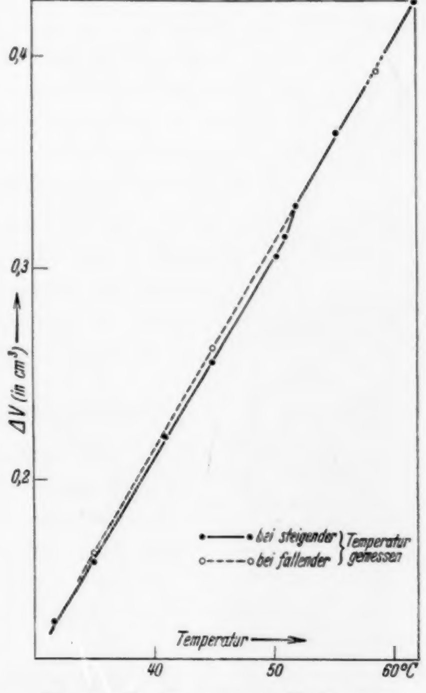


Fig. 8. T, v-Kurve von *Na*-Stearat.

Zur Berechnung der Anzahl von Molekeln, die in der Elementarzelle enthalten sind, wurde beim *Na*-Stearat eine Dichtebestimmung nach der Pyknometermethode vorgenommen. Als Sperrflüssigkeit diente luftfreies Xylol. Die Dichten betragen für:

α-*Na*-Stearat = 1·0361
β-*Na*-Stearat = 1·0335.

Das Verhältnis der spezifischen Volumina von α und β ergibt aus den Dichten berechnet einen Wert von 1·023 und aus den Röntgenaufnahmen berechnet 1·021. Die beiden Werte stimmen also gut überein.

Um eine weitere Sicherstellung des Umwandlungspunktes vorzunehmen, wurde die T, v-Kurve für das *Na*-Stearat aufgenommen (siehe Kurve Fig. 8). Es wurde dazu dasselbe Pyknometer benutzt, wie für die Dichtebestimmung. Das gefüllte Pyknometer wurde bei verschiedenen Temperaturen längere Zeit in einem Thermostaten belassen. Durch die Volumenänderung beim Erhitzen floß eine be-

[1]) Tammann, G., Aggregatzustände. 1. Aufl. Leipzig 1922. S. 112ff.

stimmte Menge Flüssigkeit aus, die durch Rückwägung des erkalteten Gefäßes bestimmt werden konnte. Vor jeder Messung wurde das Pyknometer neu mit Xylol gefüllt. Bei einiger Übung konnten innerhalb eines Milligramms konstante Werte erhalten werden. Die Flüssigkeitsmengen, die den Volumenänderungen des *Na*-Stearats direkt proportional waren, wurden gegen die Temperatur aufgetragen und ergaben die in Fig. 8 gezeigte Kurve. Der Unterschied im Gange der Kurve bei der Erhitzung und Abkühlung beweist ebenfalls die Monotropie der Umwandlung.

Die kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Stearate konnten aus den Kurven ebenfalls bestimmt werden. Dazu wurde die T, v-Kurve des Xylols im gleichen Pyknometer aufgenommen. Dadurch wurde die Korrektur, die durch die Berücksichtigung der Ausdehnung des Glasgefäßes notwendig ist, selbsttätig angebracht. Es brauchten nur die verschiedenen Koeffizienten voneinander abgezogen zu werden, um die Ausdehnungskoeffizienten der Stearate zu erhalten. Sie betragen für:

α-*Na*-Stearat $9{\cdot}44 \cdot 10^{-4}$ cm³/Grad

β-*Na*-Stearat $9{\cdot}64 \cdot 10^{-4}$ cm³/Grad.



Fig. 9. *Na*-Stearatkristall, langsam über den Umwandlungspunkt erhitzt (gekreuzte Rißkanten).

5. Strukturuntersuchung der umgewandelten Seife.

Bei den Kristallen des β-*Na*-Stearats, die durch langsames Erhitzen erhalten wurden, waren die äußeren Formen nahezu die gleichen, wie die der α-Form, wenn auch beim schnellen Erhitzen eine beträchtliche Änderung durch Verkrümmen und Verdrillen der Blättchen eintrat.

Der Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit ist deutlich erkennbar. Beim sehr langsamen Erhitzen auf etwa 0·5° über den Umwandlungspunkt besitzen die Kristalle die Form, wie sie in Fig. 9 zu sehen ist. Es treten Rißkanten auf, die überall einen konstanten Winkel miteinander bilden. Wesentlich ist auch, daß die derart umgewandelten Kristalle die ursprüngliche Doppelbrechung scheinbar nicht geändert haben; dieser Eindruck ist jedoch nur durch eine veränderte Lage der Kristallite hervorgerufen, in die der

ursprüngliche Kristall sich bei Erhitzen aufteilt, ohne seine äußere Gestalt wesentlich zu ändern. Bei schnellerem Erhitzen treten die Rißkanten nicht auf, der Kristall ändert die Doppelbrechung in charakteristischer Weise (vgl. S. 402) und zeigte unter gekreuzten Nicols eine lamellenartige Anordnung parallel (010) (Fig. 10). Diese Form ist in der Regel zu beobachten.

Die Untersuchung mit Röntgenstrahlen ergab, daß die Gitterstruktur der schnell und langsam über den Umwandlungspunkt erhitzten Kristalle gleich ist, und daß sie sich nur in der Anordnung der Kristallite relativ zur Erscheinungsform unterscheiden (vgl. S. 415).

Es wurden hier ebenso wie beim α-Stearat Drehkristallaufnahmen gemacht. Die Justierung nach verschiedenen Richtungen konnte indes nicht so vollständig durchgeführt werden, da scharf ausgebildete Kanten nicht vorhanden waren. Man mußte sich daher mit einer Justierung in einer bevorzugten Richtung zufrieden geben. Das Ergebnis zeigen die Aufnahmen in Fig. 11 und 12 (S. 414).



Fig. 10. *Na*-Stearatkristall, schnell über den Umwandlungspunkt erhitzt (gleichlaufende Rißkanten; lamellare Zerlegung).

Diese Diagramme sind schon bei oberflächlicher Betrachtung von denen des α-Stearates verschieden. Das wesentliche Ergebnis ist die Feststellung der völlig anderen Identitätsperioden der β-Form, die zu folgenden Werten führt:

$$a = 7{\cdot}80; \quad b = 5{\cdot}33; \quad d = 46{\cdot}10 \text{ Å}.$$

Hierdurch wird vollauf bestätigt, daß die über den Umwandlungspunkt erhitzten Kristalle eine andere Modifikation darstellen. Der wichtigste Unterschied der beiden Formen besteht darin, daß die große Gitterkonstante d_c der β-Form um 5·67 Å kleiner ist als die 51·77 Å betragende entsprechende Gitterkonstante der α-Form. Nach diesen Ergebnissen ist es nicht möglich, daß auf der Basisebene der Elementarzelle der β-Form zwei mit ihren Endgruppen aneinanderstoßende Molekülketten (siehe S. 419) senkrecht stehen. Sie müssen in einem bestimmten Winkel zur Basisebene geneigt sein. Bei der begründeten Annahme, daß die Gesamtlänge der beiden Molekülketten in der β-Form die gleiche ist wie in der α-Form, müßte der Winkel 63·0° betragen, da $\sin\beta = d_c/c$ ist. Das β-*Na*-Stearat könnte demnach

triklin oder monoklin sein; aus der rechtwinkligen Auslöschung des polarisierten Lichtes in der Ebene (001) konnte jedoch geschlossen werden, daß die Mindestsymmetrie des Kristalls monoklin sein muß (vgl. auch S. 402). Der monokline Winkel konnte daher nach dem Verfahren von BRILL und MEYER[1]) bestimmt werden. Das Verfahren gestaltete sich besonders einfach, da von vornherein (siehe oben) mit einem Winkel von etwa 63° gerechnet werden konnte. Die Berechnung lieferte einen Wert von 62·4° für die Reflexe 110, 220 und 310[2]). Mit diesem Wert von β wurden nun die $\sin^2 \vartheta$ von (hkl) berechnet und zeigten

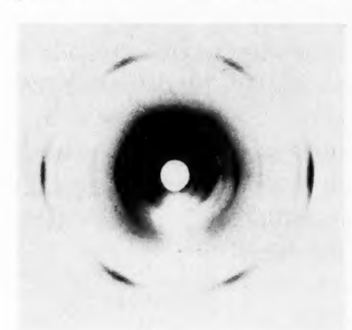


Fig. 11. Drehkristallaufnahme von β-*Na*-Stearat bei Drehung um die *b*-Achse[3]).

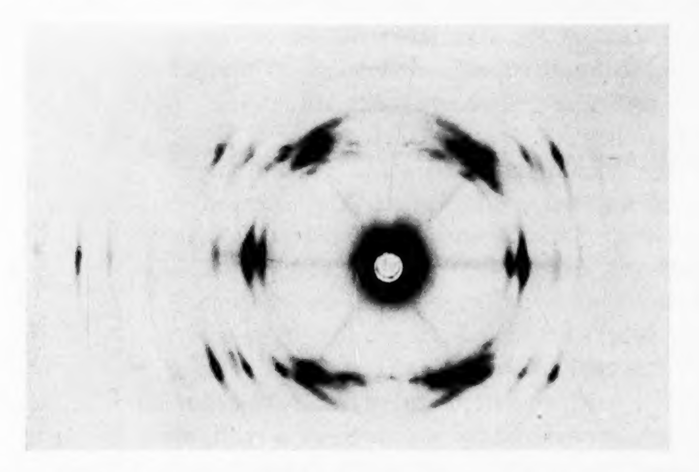


Fig. 12. Schwenkaufnahme von β-*Na*-Stearat um die *b*-Achse. Schwenkbereich 30° bis 40°[3]).

[1]) BRILL, H. und MEYER, K. H., Z. Kristallogr. **67** (1928) 570. [2]) Der monokline Winkel ist fast der gleiche, den MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **114** (1927) 542, bei der Stearinsäure beobachtet hat und der auch von uns am Stearinsäureäthylester optisch gemessen werden konnte. [3]) Die Aufnahmen 11 und 12 entsprechen den Faserdiagrammen der gewachsenen Fäden von Seifengelen (vgl. THIESSEN, P. A. und EHRLICH, E., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453). Aufnahme 11 enthält vorwiegend die inneren, Aufnahme 12 die äußeren Reflexe.

eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Daten, wodurch die Kristallisation der β-Form im monoklinen System erwiesen ist. Die Gitterkonstante längs der c-Achse hätte dann den Wert von 52·2 Å, wäre also um 0·3 Å größer als die der α-Form.

Aus der gemessenen Dichte und den gemessenen Elementarkanten berechnet sich, daß 4 (ber. 4·07) Moleküle in der Elementarzelle enthalten sind. Es ist nun möglich, eine Auswahl der Raumgruppen zu treffen, die für das Elementarepiped des β-Na-Stearates in Frage kommen. Hierzu diente die Feststellung der Auslöschungen aus der Indizierung der Röntgendiagramme, das Ergebnis der Zahl der Moleküle pro Zelle und die Forderung, daß zwei Moleküle in Richtung der c-Achse mit ihren Endgruppen aneinanderstoßen. Die verbleibenden möglichen Raumgruppen sind C_{2h}^1 oder C_{2h}^3, die wahrscheinlichen C_2^3 oder C_{2h}^3. (Die Klasse C_s fällt wegen des Fehlens einer Deckoperation für die Moleküle in der c-Achse fort.) C_{2h}^1 und C_{2h}^2 dürften nicht in Frage kommen, da in der Richtung (110) bei verschiedenen Aufnahmen (z. B. auch bei der Aufnahme Fig. 13) eine Identitätsabstand von der Hälfte der Basisflächendiagonale gefunden worden ist. Die Translationsgruppe muß also (Γ_m') sein. Die Raumgruppe C_2^3 ist nicht wahrscheinlich, weil eine Punktsymmetrie C_s in dieser nicht vorkommt. C_s ist aber die Mindestsymmetrie des Moleküls, an dessen kettenartiger Gestalt wohl kein Zweifel sein dürfte[1]) (vgl. auch S. 418). Die wahrscheinlichste Raumgruppe ist also C_{2h}^3. In ihr müssen die beiden aneinanderstoßenden Moleküle den hierin nonvarianten Gitterkomplex C_{2h}^3 bilden, in welchem die Punktsymmetrie C_s als Untergruppe enthalten ist.

Die zu Anfang des Kapitels beschriebenen beiden Erscheinungsformen des β-Stearates sollten sich durch die Lage der bei der Umwandlung entstandenen Kristallite relativ zur äußeren Tracht unterscheiden. Diese Auffassung wurde durch Drehkristallaufnahmen (Fig. 13) um die lange Achse der Blättchenebene[2]) erwiesen. Die Gitterabstände wiesen die Werte 4·7 und 4·4 auf und entsprechen den Strecken a' und b' auf der Fig. 14; die Basisflächen der Kristallite hatten danach die Lagen, die dem Rechteck $ABCD$ der Fig. 14 entsprechen[3]).

---

[1]) Vgl. auch BRILL, H. und MEYER, K. H., Z. Kristallogr. **67** (1928) 570. MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **114** (1927) 542. [2]) Vgl. den Pfeil in Fig. 9 und die Gerade x in Fig. 14. [3]) Aufnahmen, senkrecht zur Rißkante gedreht, zeigten die richtigen Gitterkonstanten.

Zu erklären wäre noch die Lamellierung auf Fig. 10. Es können keine Zwillingslamellen vorliegen, denn die Ebene (010) ist keine Zwillingsebene, die Lamellen zeichnen aber nur diese Richtung aus. Es müssen also Risse sein, die bei der Wärmebehandlung des Kristalls entstanden sind. Berechnet man aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe die Größe der Kristallite, so erhält man Werte von 0·05 bis 0·1 μ für die Kantenlänge des als würfelförmig angenommenen Kriställchens. Obwohl die Form des Teilchens von der Würfelgestalt erheblich abweichen dürfte, ist daraus dennoch mit Sicherheit zu schließen, daß die beim Zerfall entstandenen geordneten Kristallite bemerkenswerterweise die Dimensionen kolloider Teilchen haben.

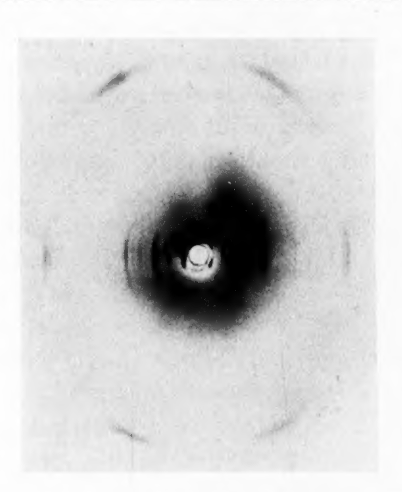


Fig. 13. Drehaufnahme von langsam erhitztem *Na*-Stearat (β-Form) um die lange Achse x der Blättchenebene (vgl. Fig. 9 u. 14).

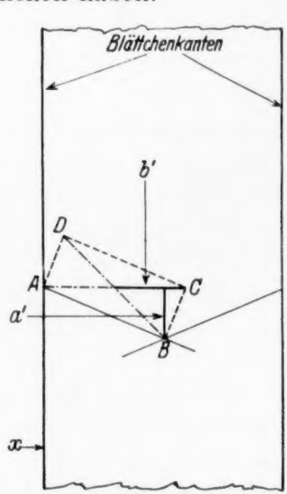


Fig. 14. Lage der Grundfläche der Elementarzelle im Kristall auf Fig. 9.

Bei dem Vergleich der Röntgendiagramme des β-*Na*-Stearats mit den Aufnahmen von Seifengelfäden erkennt man die Übereinstimmung der beiden Diagramme leicht. Im Einklang mit den früheren Befunden[1]) bestätigen die neuen Erfahrungen, daß die Fasern der Seifengele in der b-Achse wachsen. Das Seifenhydrogel enthielt also die β-Form, was auch nicht anders zu erwarten ist, denn seine Darstellung verläuft über Temperaturen, bei welchen ausschließlich die β-Form stabil ist.

[1]) THIESSEN, P. A. und SPYCHALSKI, R., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 435. THIESSEN, P. A. und EHRLICH, E., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453.

6. Röntgenuntersuchung des *Na*-Palmitats.

Von *Na*-Palmitat wurden die Diagramme erhalten, welche in den Fig. 15, 16 und 17 dargestellt sind. Sie demonstrieren ebenfalls deutlich den Unterschied der β- von der α-Form. Der Typ dieser

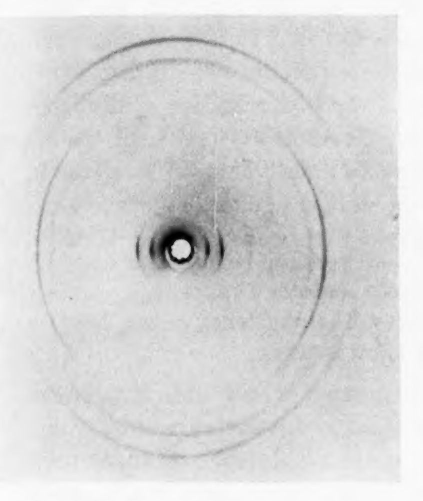


Fig. 15. Drehaufnahme von α-*Na*-Palmitat um die lange Achse der Blättchen.

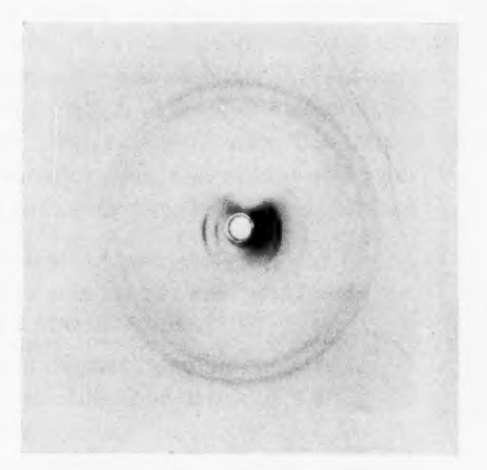


Fig. 16. Drehaufnahme von β-*Na*-Palmitat um die lange Achse der Blättchen.

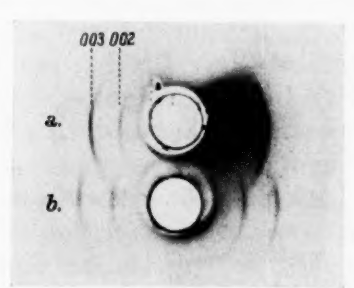


Fig. 17. d_c-Reflexe von α-*Na*-Palmitat (*a*) und von β-*Na*-Palmitat (*b*) im gleichen Maßstabe vergrößert.

Aufnahmen, die durch Drehen isolierter Kristalle gewonnen wurden, zeigt, daß die Kristallindividuen offenbar aus zahlreichen mikroskopischen Kristalliten bestehen, die mit hoher Annäherung — aber nicht vollkommen — gleichsinnig orientiert sind. Die Identitätsabstände betragen für:

α-Na-Palmitat	$a = 8·06$,	$b = 9·24$,	$c = 47·70$.
α-Na-Stearat	$a = 8·04$,	$b = 9·24$,	$c = 51·77$.
β-Na-Palmitat	$a = 7·83$,	$b = 5·40$,	$c \sin\beta = 42·10$.
β-Na-Stearat	$a = 7·80$,	$b = 5·33$,	$c \sin\beta = 46·10$.

Die kleinen Gitterkonstanten sind fast die gleichen wie beim Na-Stearat, während die großen genau um den Betrag kleiner sind, der den Abständen von vier Kohlenstoffatomen der Paraffinkette entspricht. (Abstand zweier C-Atome = 2·54; Differenz der gemessenen Gitterkonstanten = 5·07 Å, berechneter Abstand = 5·08 Å.) Dieses beweist, daß beim Na-Stearat und beim Na-Palmitat zwei Moleküle in der c-Achse hintereinander angeordnet sind, und daß die gleiche zickzackförmige Anordnung der Atomkette wie beim Paraffin vorliegt.

7. Erörterung der Strukturen und der Ursachen des Auftretens verschieden stabiler Modifikationen sowie des Mechanismus der Umwandlung.

Aus den mitgeteilten Untersuchungen kann ein zusammenhängendes Bild der beobachteten Vorgänge entworfen werden.

Es ist festgestellt worden, daß die untersuchten Substanzen beim Erhitzen an einem für die Substanz charakteristischen Temperaturpunkte in eine andere Modifikation übergehen. Es bleibt nun zu erörtern, in welchem Verhältnis die beiden Formen zueinander stehen, wie der Mechanismus des Umwandlungsvorganges ist und welche Bedeutung dem Umwandlungspunkt zukommen könnte. Durch die Anwendung strukturtheoretischer Überlegungen auf die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen ist es möglich, diese Fragen zu klären und die Ursachen der Erscheinungen auf die Eigenart des Moleküls zurückzuführen.

Es ist bekannt, daß die große Gitterkonstante der Elementarzellen beider Modifikationen durch zwei Molekülketten bedingt ist, die in der Richtung ihrer Kettenachse mit ihren Endgruppen aneinanderstoßen[1]). Es entsteht im Kristallgitter ein Doppelmolekül von der doppelten Kettenlänge des einfachen Moleküls. Bei der rhombischen Form steht dieses Doppelmolekül senkrecht, bei der monoklinen Form im Winkel geneigt zur Grundfläche der Elementar-

[1]) Piper und Grindley, Proc. Roy. Soc. London **35** (1923) 269. Müller, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **138** (1932) 514. Thiessen, P. A. und Spychalski, R., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 435. Brill und Meyer, K. H., Z. Kristallogr. **67** (1928) 570.

zelle. Das wesentliche Moment, das die Eigenschaften der beiden Formen hinreichend erklärt, ergibt sich aber aus der verschiedenen Eigensymmetrie, die das Doppelmolekül in den einzelnen Formen besitzt. Diese Eigensymmetrien leiten sich aus den Symmetriebedingungen ab, die die jeweiligen Raumgruppen der Modifikationen fordern.

In der Zelle der rhombischen Form benötigt man zur Unterbringung der vier Doppelmoleküle eine vierzählige Lage. Diese kommt in der Raumgruppe D_{2h}^{9} mit den Koordinaten $xy0$ vor, sie fordert von dem Doppelmolekül, daß es in der Fläche (001) eine Symmetrieebene besitzt. Da an der zickzackförmigen Anordnung der CH_2-Kette (vgl. S. 418) kein Zweifel besteht, müssen die Einzelmoleküle sich in dem in Fig. 18a gezeigten Schema zum Doppelmolekül zusammensetzen.

Fig. 18. Schematische Darstellung der Molekülstellung im Doppelmolekül. a) rhombische Form, b) monokline Form.

In der Raumgruppe C_{2h}^{3} der monoklinen Form sind nur zwei Doppelmoleküle unterzubringen, sie erfordern also nur eine zweizählige Lage. Diese hat hierbei keinen Freiheitsgrad mehr und fordert von dem Doppelmolekül die Symmetrie C_{2h}, d. h. es muß eine zweizählige Achse senkrecht auf einer Symmetrieebene besitzen. Damit bleibt den Einzelmolekülen nur die Möglichkeit, ein Doppelmolekül derart zu bilden, wie es in dem Schema der Fig. 18b veranschaulicht ist.

Zur Demonstration des Unterschiedes der beiden Modifikationen sind weiterhin die Grundflächen ihrer Elementarzellen mit den Pro-

jektionen der Querschnitte ihrer Moleküle in den Fig. 19a und b schematisch dargestellt[1]).

Der Unterschied zwischen den beiden Modifikationen äußert sich nicht nur in dem verschiedenen gittermäßigen Einbau des Doppelmoleküls. Ein weiteres, sehr wesentliches unterscheidendes Merkmal ist die Verschiedenartigkeit der wechselseitigen Anordnung der Moleküle im „Doppelmolekül“. Dieses Doppelmolekül — als Gitterkomplex im Kristallgitter — scheint jedoch

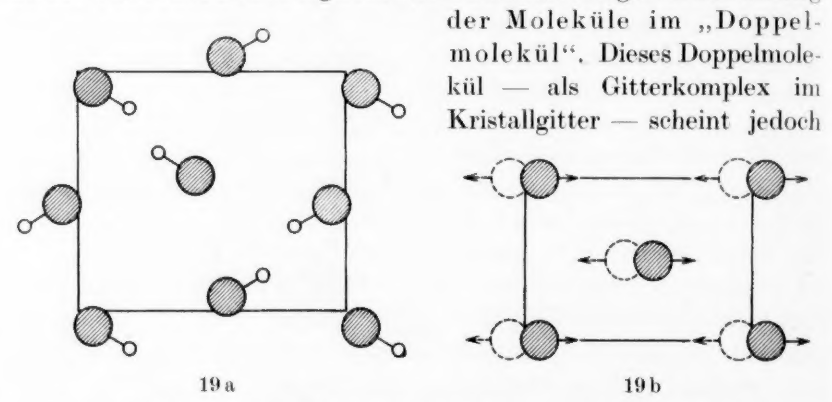


Fig. 19. Schematische Darstellung der Grundflächen der Elementarzellen. a) rhombische Form, b) monokline Form.

Zu Fig. 19a.
= schematische Projektion des Molekülquerschnittes.

Zu Fig. 19b.
= *COONa*-Gruppen oberhalb der Papierebene.
= *COONa*-Gruppen unterhalb der Papierebene.

(Zu Fig. 19b. Die Pfeile deuten die Richtung der CH_2-Kette an.)

nicht nur formelle Vorteile in bezug auf die Betrachtungsweise zu bieten. Es kommt ihm allem Anschein nach eine besondere physikalische Bedeutung zu.

Beim Bau des Kristallgitters der Seifen sind zwei Arten der Gitterbindung, nämlich Ionenbindung und Bindung durch Molkohäsion (van der Waals-Kräfte), beteiligt. Ionenbindung liegt zweifelsohne innerhalb der Carboxylalkaligruppe vor; sie bestimmt ebenfalls die Attraktionskräfte, wenn Carboxylalkaligruppen im Gitter zusammenkommen. Die hier wirkenden Kräfte besitzen die beträchtliche Größe der polaren Bindungen. Die Molkohäsion, als zweite Art der Bindung,

[1]) Die Zeichnungen entsprechen nur den geforderten Symmetriebedingungen der Raumgruppen und sind nicht maßstäblich.

ist zwischen zwei Atomen erfahrungsgemäß geringer als die erste Art. Es ist sicher, daß die Festigkeit der Bindung der Natriumatome, die aneinanderstoßend das Doppelmolekül bilden, im Falle einer polar ausgeglichenen Bindung (β-Form, vgl. S. 423) größer ist, als die Festigkeit der seitlichen Bindung der nebeneinanderliegenden Moleküle. Daraus erklärt sich unter anderem die Beobachtung von THIESSEN und EHRLICH[1]), daß bei einer bestimmten Temperatur die Molekülketten in einer Kristallrichtung — in der ihres größten seitlichen Abstandes — Schwingungen ausführen, während die Länge der Doppelmoleküle unverändert bleibt. Darüber hinaus wurde jetzt beobachtet, daß bei 130° das *Na*-Stearat unter Beibehaltung seiner äußeren Gestalt optisch einachsig wird, was auf eine noch höhere seitliche Beweglichkeit, wahrscheinlich auf Schwingungen in zwei Richtungen senkrecht zur langen Achse des Moleküls — vielleicht innerhalb eines definierten Rotationskörpers — zurückzuführen sein dürfte. Der amorphe Zustand wird aber erst bei 260° nach Durchlaufen des kristallinflüssigen erreicht. Wenn überhaupt, so kann also die Lösung der Bindung des Doppelmoleküls erst bei weit höheren Temperaturen erfolgen als die Aufhebung der seitlichen Bindungen, die offensichtlich erheblich leichter beeinflußbar sind. Es muß also im Gesamtverband der Moleküle im Kristall nach der Valenzbindung der Einzelatome die Bindung der Einzelmoleküle in den Doppelmolekülen der stabilen Form als die stärkste angesprochen werden.

Ob man tatsächlich von einer Molekülverbindung sprechen kann, bleibe dahingestellt, bis man weiß, ob die Doppelmoleküle auch außerhalb des Kristallverbandes existieren. Die kolloide Natur der Seifen in wässeriger Lösung läßt diese Frage nicht ohne weiteres beantworten, da bisher nur kristalline Molekülaggregate von kolloiden Dimensionen näher charakterisiert werden konnten. Nach den Untersuchungen von JANDER und WEITENDORF[2]) hat man aber gewisse Anhaltspunkte dafür, daß der Bildung eines Doppelmoleküls auch in wässeriger Lösung eine besondere Bedeutung zukommt.

Die Fettsäuren kristallisieren wie die Seifen, indem zwei *COOH*-Endgruppen aneinanderstoßen[3]). Bei ihnen hat BROUGHTON[4]) in

[1]) THIESSEN, P. A. und EHRLICH, E., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453. [2]) JANDER, G. u. WEITENDORF, M., Z. angew. Chem. **47** (1934) 197. [3]) MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **138** (1932) 51. PIPER, B. und GRINDLEY, B., Proc. physic. Soc. **35** (1923) 269. BRILL und MEYER, K. H., Z. Kristallogr. **67** (1928) 570. [4]) BROUGHTON, H., Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 367.

Hexadekanlösungen Assoziationen beobachtet, welche er durch das seitliche Zusammenlegen der langen Ketten erklärt. Wie weit dieses zutrifft, und ob nicht auch die Bildung einer Molekülverbindung in der beschriebenen Art dabei eine Rolle spielt, bleibt dahingestellt.

Jedenfalls ist es berechtigt, im Gitter der stabilen β-Form die beiden aneinanderstoßenden Moleküle als eine feste zusammengehörige Einheit — als Molekülverbindung — zu betrachten. Der wesentliche Unterschied der beiden verschieden stabilen Modifikationen würde darin bestehen, daß die Doppelmoleküle nach einem der

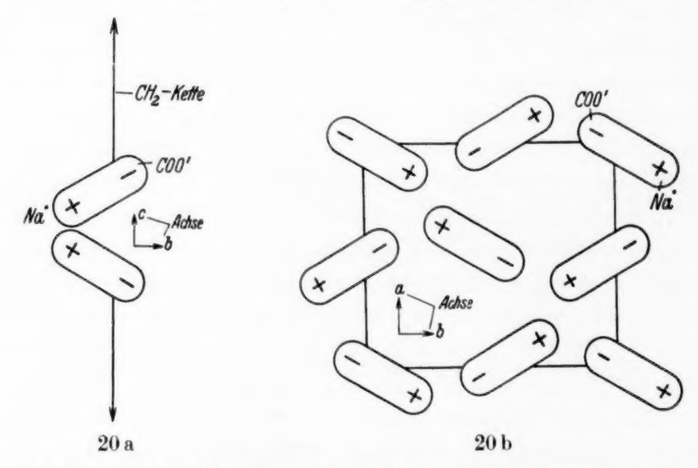


Fig. 20. Schematische Darstellung der polaren *COONa*-Gruppen, wie sie sich bei der rhombischen (α) Form im Doppelmolekül (a) und in der Grundfläche (b) gegenüberstehen.

cis-trans-Isomerie ähnlichen Prinzip gebaut sind, das man im Anklang an eine von HERTEL[1]) gefundene Art der Isomerie als „cis-trans-Assoziations-Isomerie" bezeichnen könnte. Die Berechtigung dieser Analogiebezeichnung wird begründet durch die Leistungsfähigkeit dieser Auffassung für die Erklärung der Ursache des Auftretens der beiden Formen (siehe weiter unten) in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchung. Im übrigen hat sie mit der wirklichen cis-trans-Isomerie nicht nur das Anschauliche gemein, sondern auch die energetischen Definitionen sind dem bekannten Falle durchaus analog.

[1]) HERTEL, E., Ber. dtsch. chem. Ges. 57 (1924) 1559.

Die Ursachen des Vorliegens zweier verschieden stabiler Modifikationen der fettsauren Salze sowie ihrer Umwandlungen lassen sich nach dem vorher Mitgeteilten einheitlich erklären. Die Carboxylalkaligruppe stellt infolge der Ionenbindung zwischen dem *Na*-Atom und dem Fettsäurerest einen Dipol dar, in welchem das *Na*-Atom die positive und der Fettsäurerest als Gesamtheit negative Ladung trägt[1]). Bei der Moleküllage der α-Form müßten die Dipole nach dem Schema der Fig. 20a und b angeordnet sein, bei der β-Form einander in der in Fig. 21a und b gezeigten Weise gegenüberstehen.

Nach quantentheoretischen Erwägungen von LONDON über die Natur der Kohäsionskräfte besitzen der Polarisationseffekt und der

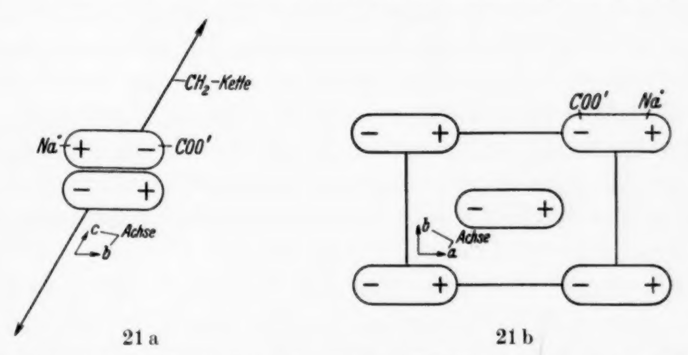


Fig. 21. Schematische Darstellung der polaren *COONa*-Gruppen, wie sie sich bei der monoklinen (β) Form im Doppelmolekül (a) und in der Grundfläche (b) gegenüberstehen.

Orientierungseffekt im allgemeinen nur die Größe von Korrekturgliedern; hier dürfte jedoch wegen der Unsymmetrie der Ladungsverteilungen im Molekül dem Orientierungseffekt ein beträchtlicher Einfluß zukommen. Die β-Form unterscheidet sich von der α-Form unter anderem durch die weniger dichte Packung der Moleküle in der Elementarzelle. Die Dipole der β-Form bewirken parallel der Grundfläche der Elementarzelle (Fig. 21b) eine gewisse gegenseitige Anziehung. Diese ist aber viel geringer, als die bei der Symmetrie der β-Form senkrecht zur Grundfläche auftretende polare Bindung, die zur Entstehung eines vollig ausgeglichenen Quadrupols (Fig. 21a) führt. Die β-Form zeigt also neben kräftiger seitlicher Bindung der Ketten durch Molkohäsion und Dipolwirkung sehr starke polare

[1]) Der negative Pol dürfte räumlich auf die COO^--Gruppe beschränkt sein.

Bindung in Richtung der Ketten. Dieser Modifikation käme demnach wegen der energetischen Ausgeglichenheit der Lage der Moleküle eine außerordentliche Stabilität zu, die den beobachteten Tatsachen entspricht. Hiermit ist auch die Tendenz, diesen Zustand zu erreichen und beizubehalten, durchaus erklärt. Bei der α-Form gleichen sich die Dipole (dichte Packung der Moleküle in der Elementarzelle) parallel der Grundfläche (Fig. 20b) offenbar bereits soweit aus, daß die von der Symmetrie dieser Form geforderte gegenseitige Lage der Dipole (Fig 20a) normal zur Grundfläche keine Abstoßung mehr bewirkt, sondern darüber hinaus in Richtung der Ketten eine schwache Anziehung durch van der Waals-Kräfte übrig läßt. Die α-Form zeigt also eine starke seitliche Bindung der Ketten durch Molkohäsion und Dipolwirkung, dagegen ist die Bindung in Richtung der Ketten schwach. Diesem Bilde entspricht der beobachtete instabile Zustand der α-Form.

Die Erklärung der Entstehungsmöglichkeiten, der Umwandlungstendenz, der Irreversibilität der Umwandlung[1]) ergibt sich nunmehr zwanglos aus der Erkenntnis der Stabilitätsverhältnisse auf elektrostatischer Grundlage.

Die tatsächliche Isolierung der instabilen α-Form hängt zusammen mit den Eigenschaften des Lösungsmittels (Äthylalkohol), aus dem diese Kristalle wuchsen (vgl. S. 399). Da der Äthylalkohol selbst ein beträchtliches Dipolmoment besitzt, kann bei den gelösten Molekülen eine Assoziation zwischen den Seifenmolekülen und den Alkoholmolekülen in der Weise erfolgen, daß der Alkoholdipol den Seifendipol blockiert. Bei der Kristallisation können sich die Seifenmoleküle nun nicht mehr gegenseitig zur trans-Form zusammenfinden, da die Möglichkeit zur Bildung eines dichten Quadrupols durch das Alkoholmolekül verbaut ist. Die Gitterbindung kommt trotzdem — wie bei langkettigen Paraffinen — durch die seitlichen Attraktionen der langen Ketten zustande und führt zur rhombischen Form[2]). Gestützt wird diese Anschauung dadurch, daß aus einem

[1]) Eine Rückumwandlung müßte hiernach bei gewöhnlichen Drucken und Temperaturen vollkommen ausgeschlossen sein. Jedoch ist es denkbar, daß bei höheren Drucken und Temperaturen der Orientierungseffekt der Dipole zugunsten einer dichteren Anordnung der Moleküle überwunden werden kann; es könnte sich dann ein Gleichgewicht der beiden Formen ausbilden und auch eine Rückbildung der α-Form eintreten. [2]) Auch die Paraffine kristallisieren im rhombischen System wie die α-Form der Seifen!

Lösungsmittel mit nicht polaren Molekülen, wie Benzol, in welchem die Seife in sehr geringem Maße löslich ist, sich immer nur die β-Form abscheidet.

Die Ursache der Umwandlung wird in dem Augenblick verständlich, in welchem man sich den Mechanismus der Umwandlung klarmacht. Die β-Form kann aus der α-Form nur dadurch entstehen, daß sich die beiden Moleküle um ihre Längsachse verdrehen[1]). Die einzig denkbare Art von thermischen Schwingungen, die eine gegenseitige Verdrehung der Moleküle herbeiführen kann, sind Rotationsschwingungen der Moleküle um ihre lange Achse. Daß die kettenartigen Moleküle derartige Schwingungen ausführen können, ist bekannt[2]); das geringe Drehmoment in bezug auf die lange Achse gibt ihnen die Möglichkeit dazu[3]). Mit steigender Temperatur wachsen die Amplituden der Rotationsschwingungen, die Moleküle kommen damit in Lagen zunehmend stärkerer gegenseitiger Verdrehungen; denn die Schwingungsphasen können der Wahrscheinlichkeit nach nicht gleich sein. Bei einem bestimmten Grad der gegenseitigen Verdrehung kommen die Moleküle aber in die Lage, in die energieärmste Ordnung, den stabilen Zustand, einzuspringen. Hiermit erhält der Umwandlungspunkt der Modifikationen seine Bedeutung als der Temperaturpunkt, an welchem die gegenseitige Verdrehung rotierender Kettenmoleküle so groß wird, daß ihnen die Möglichkeit gegeben ist, in die stabile Lage überzuspringen.

Die zur Bildung der β-Form notwendige gegenseitige Verdrehung ist also von der Größe der Schwingungsamplituden der thermischen Rotationsschwingungen abhängig. Diese Amplituden sind in erster Linie von der Temperatur abhängig, sie werden aber auch von der seitlichen Anziehung der Molekülketten im Gitter — der Molkohäsion — beeinflußt. Je geringer die Molkohäsion ist, um so größer wird die Amplitude bei einer bestimmten Temperatur sein. Da nun die Molkohäsion offenbar durch die Kettenlänge der Moleküle bestimmt ist, sollte man erwarten, daß jene erforderliche Amplitude bei kürzeren Ketten bei einer niedrigeren Temperatur erreicht wird als bei längeren Ketten. Die Erfahrung bestätigt diese Auffassung in vollem

[1]) Eine andere Entstehungsmöglichkeit, wie z. B. die zweier Translationen sämtlicher Moleküle in zwei entgegengesetzten Richtungen, ist mit dem Gleichverteilungsprinzip der Energie nicht vereinbar. [2]) Müller, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **138** (1932) 514. Bernal, R., Z. Kristallogr. **83** (1932) 153. [3]) Pauling, B., Physic. Rev. (II) **36** (1930) 430.

Umfange. Das einfachste Beispiel hierfür sind die Schmelzpunkte der homologen Reihen der Paraffine und Fettsäuren sowie die Wärmetönungen der genotypischen Umwandlungen[1]). Wegen der gleichen Gittertypen und der gleichen Gitterkonstanten für die seitlichen Abstände der Moleküle sollte man auch im vorliegenden Falle ein Symbatgehen der Kettenlänge mit der Temperatur der α-β-Umwandlung erwarten. In der Tat steigt die Umwandlungstemperatur fast genau proportional dem Betrage an, um den die Länge der Molekülketten wächst (siehe Tabelle 2).

Dieses Bild von dem Mechanismus der Umwandlung führt zu einer analogen Vorstellung, wie man sie sich vom Entstehen einer neuen Phase beim Schmelzpunkt machen kann; denn dem Geschwindigkeits-Verteilungsgesetz zufolge besitzen auch bereits unterhalb des Umwandlungspunktes einige Moleküle erhebliche Schwingungsamplituden, ähnlich der Auflockerung eines Gitters unterhalb des Schmelzpunktes (Platzwechselvorgänge). Würden diese Moleküle für sich allein bereits in die stabile Form überspringen, so müßte der Kristall sich nach einer entsprechend langen Zeit vollständig umwandeln. Die Geschwindigkeit der Umwandlung müßte definitionsgemäß der Anzahl der Moleküle mit der geforderten Amplitude proportional sein. Das würde aber bedeuten, daß die Umwandlung über ein Temperaturgebiet „verschmiert" sein und von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig werden müßte. Jedoch ist unterhalb des Umwandlungspunktes nie eine Umwandlung beobachtet worden. Es muß demnach — völlig analog dem Schmelzen — ein bestimmter Mindestanteil der Moleküle gleichzeitig die für eine hinreichende Verdrehung notwendige Amplitude besitzen, damit das alte Gitter zusammenbrechen kann. Nur dadurch ist die Schärfe des Umwandlungspunktes zu erklären. Die Abhängigkeit der Umwandlung von der Anzahl der erregten Moleküle würde indes bedeuten, daß in dem Umwandlungspunkt ein Gleichgewicht erreicht wird. Da aber im vorliegenden Falle zwischen den beobachteten Modifikationen allem Anschein nach kein Gleichgewicht herrscht, bleibt nur noch die Möglichkeit, daß eine intermediäre flüssige Phase gebildet wird, die mit der β-Form ins Gleichgewicht kommen kann, und die sich sehr schnell in die stabile Form umwandelt. Wie diese Verhältnisse im einzelnen liegen, ist aus diesen Untersuchungen nicht zu ersehen;

[1]) Thiessen, P. A. und v. Klenck, J., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 335.

möglicherweise könnten eingehende Röntgenuntersuchungen in dem Temperaturgebiet der Umwandlung eine Aufklärung bringen.

Nach den hier mitgeteilten Beobachtungen wird die Struktur der fettsauren Salze bei verschiedenen Temperaturen durch den Einfluß bedingt, den die Ionenbindung der polaren *COONa*-Endgruppe auf die Einordnung der Moleküle in das Gitter ausübt. Ob sich diese Ergebnisse auf die Beziehungen zwischen den Modifikationen der freien Fettsäuren anwenden lassen, läßt sich nicht ohne weiteres voraussagen. Nach F. DUPRÉ LA TOUR[1]) gehören beide Fettsäuremodifikationen dem monoklinen System an und enthalten beide vier Moleküle in der Elementarzelle; es liegen also andere kristallographische Verhältnisse vor als bei den Salzen. Es ist aber doch wahrscheinlich, daß auch bei den freien Fettsäuren die Ursache des Polymorphismus in der Polarität bestimmter Gruppen des Moleküls zu suchen ist, denn verschiedene Modifikationen traten nur dann bei den ähnlich gebauten langkettigen Körpern auf, wenn sie derartige polare Gruppen enthalten. Die Paraffine selbst bilden keine verschiedenen Formen, sie gehen bei hinreichender Temperatur nur in vollständige Rotation über[2]). Die Alkohole rotieren auch noch vollständig[3]); die Form, die sich beim Rotieren bildet und nach Aufhören der Rotation stabil bleibt, ist aber bereits eine andere als die ursprüngliche. Bei den Fettsäuren treten keine vollständigen Rotationen mehr auf; wohl aber existiert, genau wie bei den fettsauren Salzen, eine instabile Form, die durch Erhitzen in die stabile übergeführt werden kann. Wahrscheinlich ist es, daß auch bei den Fettsäuren zwei Arten von Doppelmolekülen auftreten, die in einem gleichen oder ähnlichen (cis-trans) Verhältnis stehen, wie es bei den Salzen der Fall ist. Es läßt sich dann z. B. die Gleichheit der Neigung der Molekülketten zur Basisebene der stabilen (trans-) Form von Fettsäure und fettsaurem Salz (β-Formen) verstehen. Die Fettsäuren brauchen aber wegen der anderen Größe des Dipolmomentes der Endgruppen und auch wegen ihrer gewiß verschiedenen räumlichen Anordnung keineswegs die gleichen kristallographischen Beziehungen der cis- zur trans-Form zu besitzen wie die Seifen.

Zusammengefaßt ergeben die Überlegungen über die Eigenschaften und Erscheinungen des Polymorphismus bei festen fettsauren

[1]) DUPRÉ LA TOUR, F., Ann. Physik **18** (1932) 199. [2]) MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **138** (1932) 514. [3]) BERNAL, B., Z. Kristallogr. **83** (1932) 153.

Natriumsalzen folgendes Bild: Der Aufbau des Gitters wird durch das Zusammenwirken der beiden Bindungsarten — Molekül- und Ionenbindung — bedingt. Der stark polare Charakter der Ionenbindung der Endgruppen beeinflußt durch einen Orientierungseffekt die Kohäsion, die Stabilität und den Aufbau des Gitters. Die verschiedenen Formen sind dadurch bedingt, daß entweder die Molkohäsion allein, diese und der Orientierungseffekt zusammen oder der letztere allein den Zusammenhalt des räumlichen Gefüges bewirken. Im ersten Falle entspricht der Bindungszustand dem des Paraffingitters, er ist in der α-Form der Seife annähernd verwirklicht. Der zweite Zustand — durch das Zusammenwirken der beiden Effekte gleichzeitig der stabilste — entspricht in der β-Form der Seifen dem Fettsäuregitter. Der dritte Fall ist bei steigenden Temperaturen realisiert, wo oberhalb der genotypischen Umwandlung die Molkohäsion gegenüber dem Orientierungseffekt immer mehr zu vernachlässigen ist.

Na-Stearat, Klasse D_{2h}. Indizierungstabelle.

$$1/d^2 = 0{\cdot}01545\,h^2 + 0{\cdot}0117\,k^2 + 0{\cdot}000375\,l^2.$$

Intensität	Indizes	sin² beob.	sin² ber.
m.	0 0 2	0·00085	0·00088
st.	0 0 3	0·00199	0·00199
m.	0 0 4	0·00360	0·00358
st.	0 0 5	0·00553	0·00555
m.	0 0 7	0·0108	0·0108
schw.	0 0 8	0·0140	0·0142
schw.	009 bis (0019)	0·0184	0·0182
s.st.	0 2 0	0·0278	0·0278
schw.	0 2 3	0·0299	0·0298
m.	0 4 0	0·111	0·111
schw.	0 4 3	0·1213	0·1210
s.schw.	1 1 0	0·0159	0·0161
m.	1 2 0	0·0370	0·0370
schw.	1 3 0	0·0718	0·0718
s.schw.	1 4 0	0·1215	0·1212
s.schw.	1 5 0	0·0198	0·0190
s.schw.	1 2 3	0·0386	0·0388
s.schw.	1 2 5	0·0420	0·0424
s.st.	2 0 0	0·0365	0·0365
m.	2 0 3	0·0386	0·0386
schw.	2 0 5	0·0422	0·0421
s.schw.	2 0 7	0·0481	0·0478
s.st.	2 1 0	0·0474	0·0472
st.	2 2 0	0·0642	0·0643
st.	2 3 0	0·0985	0·0990
m.	2 4 0	0·1480	0·1472

Intensität	Indices	$\sin^2$ beob.	$\sin^2$ ber.
m.	2 1 3	0·0493	0·0492
schw.	2 1 5	0·0529	0·0528
s.schw.	2 1 7	0·0580	0·0582
schw.	2 2 3	0·0699	0·0693
s.schw.	2 2 5	0·0735	0·0730
m.	3 1 0	0·0829	0·0833
m.	3 2 0	0·107	0·110
s.schw.	3 2 3	0·109	0·112
s.s.schw.	3 2 5	0·117	0·116
m.	4 1 0	0·135	0·135
m.	4 2 0	0·176	0·175
schw.	4 3 0	0·202	0·208
schw.	2 3 3	0·1010	0·1008
schw.	2 3 5	0·1040	0·1044
s.schw.	2 3 7	0·1102	0·1099
s.schw.	2 3 9	0·1175	0·1169

Na-Stearat, Klasse C_{2h}. Indizierungstabelle.

$$1/d^2 = 0{\cdot}0209\, h^2 + 0{\cdot}0360\, k^2 + 0{\cdot}00037\, c^2 - 0{\cdot}0029\, hl.$$

Intensität	Indices	$\sin^2$ beob.	$\sin^2$ ber.
m.	0 0 2	0·00112	0·00111
st.	0 0 3	0·00246	0·00253
m.	0 0 4	0·00383	0·00379
st.	0 0 5	0·00696	0·00698
schw.	0 0 6	0·0103	0·0100
m.	0 0 7	0·0130	0·0136
s.st.	2 0 0	0·0498	0·0495
st.	4 0 0	0·192	0·196
st.	0 2 0	0·0851	0·0853
m.	0 4 0	0·346	0·340
s.st.	1 1 0	0·0335	0·0336
schw.	3 1 0	0·131	0·134
schw.	2 0 3	0·0520	0·0522
	2 0 5		0·0957
s.schw.	2 0 6	0·0975	0·100
	0 2 3		0·880
schw.	0 2 4	0·888	0·897
m.	2 2 0	0·212	0·209

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie. Mai 1936.

Lösungs- und Verdünnungswärmen von Salzen von der äussersten Verdünnung bis zur Sättigung.

V. Bariumchlorid.

Von

E. Schwartz und **H. Coblans.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 5. 36.)

Unter Verwendung des von J. Wüst, E. Lange und Mitarbeitern[1]) im hiesigen Institut entwickelten adiabatischen Calorimeters wurden die Lösungswärmen des $BaCl_2$ bei 25° C im Konzentrationsgebiet von 0·163 Mol $BaCl_2$/100 Mol H_2O bis 3·219 Mol $BaCl_2$/100 Mol H_2O bestimmt. Teils auf Grund dieser Messungen, teils unter Mitverwendung von Verdünnungswärmen von Richards und Dole[2]) (Konzentrationsgebiet 2 bis 0·0312) bzw. Lange und Streeck[3]) (Konzentrationsgebiet 0·1796 bis 0·0001065) werden die Lösungs- und Verdünnungswärmen im Konzentrationsgebiet von 0 bis 3·219 angegeben. Die charakteristischen Wärmetönungen sind: erste Lösungswärme $L_0 = +3167 \pm 10$ cal/Mol $BaCl_2$, letzte Lösungswärme $\Lambda_s = +2497 \pm 10$ cal/Mol $BaCl_2$, ganze Lösungswärme $L_s = +2544 \pm 5$ cal/Mol $BaCl_2$ und erste Verdünnungswärme $\Phi_s = 1·5 \pm 0·2$ cal/Mol H_2O. Es wurden weiter die Wärmekapazitäten und spezifischen Wärmen im Konzentrationsgebiet von 0·33 bis 2·81 gemessen.

Der Verlauf der Λ_c-c-Kurve des $BaCl_2$ wird mit dem Verlauf der Kurven der Alkalihalogenide verglichen, welche Regelmässigkeiten in Abhängigkeit von dem Radius der beteiligten Ionen aufweisen. Es wird gezeigt, dass das diesbezügliche Verhalten des $BaCl_2$ am nächsten dem der Lithiumhalogenide steht.

Zeichenerklärung.

g	= Gewicht der Einzelportion in Gramm.
c	= Konzentration in Mol $BaCl_2$/100 Mol H_2O.
c_a, c_m, c_e	= Anfangs-, mittlere, Endkonzentration.
Λ_c, Λ'_c	= Differentielle, intermediäre Lösungswärme in cal/Mol Salz bei der Konzentration c.
L_c	= Integrale Lösungswärme in cal/Mol Salz bei Lösung des Salzes in Wasser bis zur Konzentration c.
$V_{c_e c_a}$	= Verdünnungswärme in cal/Mol Salz beim Verdünnen einer Lösung von der Konzentration c_a bis c_e.

---

[1]) Wüst, J. und Lange, E., Z. physik. Chem. **116** (1925) 161. Lange, E. und Dürr, F., Z. physik. Chem. **121** (1926) 361. Lange, E. und Eichler, A., Z. physik. Chem. **129** (1927) 285. Lange, E. und Schwartz, E., Z. physik. Chem. **133** (1928) 129. Lange, E. und Rounsefell, E. O., Z. physik. Chem. (A) **142** (1929) 351. [2]) Richards, Th. W. und Dole, M., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 794. [3]) Lange, E. und Streeck, H., Z. physik. Chem. (A) **152** (1931) 1.

I. Allgemeines.

1. Wahl und Vorbereitung des Salzes.

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen von LANGE und Mitarbeitern sollte nach Neuaufstellung der Apparatur zu deren Kontrolle ein leicht zu handhabendes Salz herangezogen werden. Als solches wurde $BaCl_2$ gewählt.

Bariumchlorid von de Haën „mit Garantieschein", zweimal aus doppelt destilliertem Wasser umkristallisiert, zeigte in geschmolzenem trockenem Zustand (siehe unten) bei potentiometrischer Titration mit $AgNO_3$[1]) einen Mindergehalt an Chlor von 0·03%. Das Salz wurde für die vorliegenden Messungen als genügend rein angesehen.

Nachdem durch längeres Trocknen bei 250° die Hauptmenge des Kristallwassers entfernt worden war, wurde das Salz in einem Platintiegel im getrockneten, mit Chlorwasserstoff beladenen Stickstoffstrom geschmolzen. Nach dem Erkalten im trockenen Stickstoff zeigte das Salz eine grobkristalline Struktur und löste sich beim Umstülpen des Tiegels leicht aus diesem heraus. Es wurde in einer Reibschale mit einem Pistill zu erbsengrossen Stücken zerdrückt und schnell in das Einwurfgefäss eingefüllt, worauf es nochmals im trockenen Stickstoffstrom etwa 1 Stunde auf 400° erwärmt wurde, um etwa oberflächlich aufgenommenes Wasser wieder zu entfernen[2]).

$BaCl_2$ zeigt bei etwa 924° C, nur 35° unterhalb des Schmelzpunktes, einen Umwandlungspunkt. Bei dieser relativ hohen Umwandlungstemperatur ist es unwahrscheinlich, dass beim Abkühlen unterhalb des Umwandlungspunktes, zumal wenn es langsam erfolgt, etwas von der instabilen Modifikation zurückbleibt. Tatsächlich ergab sich kein Unterschied in der Lösungswärme, ob man die Schmelze ausserhalb des elektrischen Ofens schnell abkühlte, oder im Ofen langsam erstarren liess.

Das verwendete Salz zeigte mit Kresolrot keine alkalische Reaktion.

2. Salzeinwurf.

Da den Kristallbrocken loses Kristallpulver anhaftete, wurde die folgende Art des Salzeinwurfes gewählt. Ein Wägeröhrchen A (vgl. Fig. 1, in der es auf dem Kopf steht) hatte oberhalb des Schliffes Sch ein kleines Ansatzrohr S, dessen Rand mit einem Glaswulst

---

[1]) LANGE, E. und SCHWARTZ, E., Z. Elektrochem. **32** (1926) 240.

[2]) HÖNIGSCHMID, O. und SACHTLEBEN, R., Z. anorg. allg. Chem. **178** (1929) 1.

versehen war. Nachdem das Kölbchen mit dem Salz gewogen worden war, wobei es mit einer auf dem Schliff *Sch* aufsitzenden Schliffkappe verschlossen war, wurde diese entfernt, auf den Glaswulst schnell eine runde Zinnplatte *Sn* und auf diese ein rundes Stück Zinnfolie *F* gelegt, das über die Zinnplatte etwa 3 mm herausragte. Der überstehende Teil der Zinnfolie wurde mit den Fingern nach unten umgelegt und an die Wandung des Ansatzröhrchens angepresst. Nunmehr konnte das Kölbchen wieder mit der Schliffkappe verschlossen werden und in den Hilfsthermostaten zur Angleichung an 25° gebracht werden.

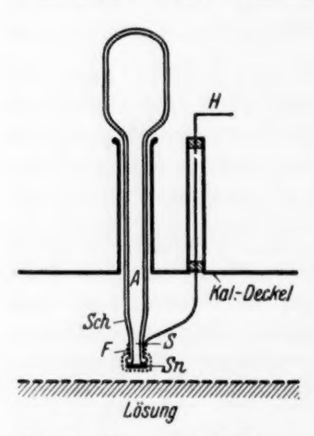


Fig. 1. Einwurfvorrichtung.

Das Einwerfen geschah in der Weise, dass nach Entfernung der Schliffkappe das lange Ansatzrohr in die Einwurfsöffnung des Calorimeterdeckels hineingesteckt wurde, wie es Fig. 1 andeutet, und mit Hilfe eines drehbaren Metallhakens *H* das Verschlusskäppchen aus Zinn von dem Einwurfskolben heruntergeschoben wurde, wobei das Käppchen, sowie das Salz in die Lösung fielen. Ein Verspritzen von Lösung konnte dadurch weitgehend vermieden werden, dass die Öffnung des Einwurfröhrchens bis dicht an die Oberfläche der Lösung reichte. Die Zinnplatte hatte den Zweck, die seitlich aufgebogene Zinnfolie so zu beschweren, dass sie auf den Boden des Calorimetergefässes heruntersinken konnte.

Nachdem diese Einwurfsart bei einer Versuchsreihe angewandt worden war, konnte, ebenso wie in Vorversuchen, in der Lösung mit Schwefelwasserstoff keine Fällung von Zinnsulfid festgestellt werden.

II. Resultate der Messungen.

1. Direkt gemessene Lösungswärmen.

Es wurden zwei unabhängige Messreihen durch unmittelbaren portionsweisen Einwurf von $BaCl_2$ durchgeführt, die bis zu einer Endkonzentration von 2·8 Mol $BaCl_2$/100 Mol H_2O führten. Damit die gemessenen Lösungswärmen sich nicht zu weit von der wahren differentiellen Lösungswärme entfernen, durften nicht zu grosse Einzelportionen benutzt werden; andererseits durften diese wegen der verhältnismässig kleinen Lösungswärme des $BaCl_2$ nicht zu klein

sein. Sie wurden so gewählt, dass die Temperaturerhöhung im Calorimeter ungefähr 0·5° betrug. Bei der gegebenen Ablesegenauigkeit des Thermometers von 0·001° bedingte dies einen Fehler in den Einzelmessungen von etwa 0·2%. Nach jeder Wärmetönung wurde der Wasserwert durch Zufuhr elektrischer Energie mit Hilfe des von E. Lange und E. Schwartz (loc. cit.) beschriebenen Glaskapillarheizers zweimal bestimmt. Das Ein- und Ausschalten des Heizstromes geschah jeweils in Zeitintervallen von ganzen Sekunden mit Hilfe einer Einschaltvorrichtung, die der bei E. Lange und E. O. Rounsefell (loc. cit.) beschriebenen ähnlich war, und die durch die von der Normaluhr des Instituts kommenden sekundlichen Stromstösse über ein Zwischenrelais betätigt wurde.

Die einzelnen Messpunkte sind in Fig. 2 eingezeichnet (erste Messreihe •, zweite Messreihe ○). Durch die experimentellen Punkte der intermediären Lösungswärmen wurde die Kurve der differentiellen Lösungswärmen unmittelbar hindurchgelegt. Die Abweichung der Einzelwerte der beiden Messreihen von dieser gemeinsamen Kurve beträgt im allgemeinen nicht mehr als 0·1%. Die aus den intermediären Wärmetönungen (Λ') errechneten integralen Lösungswärmen (L) sind ebenfalls in Fig. 2 eingetragen. Die Lösungswärmen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Direkt gemessene Lösungswärmen des $BaCl_2$.
(Mol.-Gew. = 208·27; t = 25·00° C.)

g	Wasserwert cal/Grad	Temperaturdifferenz korr.	Wärmetönung cal	c_m	Λ'_c	c_e	L_c
1. Wassermenge: 299·23 g.							
11·2515	316·1	+ 0·4567	+ 144·36	0·1632	+ 2672	0·3263	+ 2672
17·1671	311·9	0·6716	209·47	0·5753	2541	0·8243	2593
14·4185	309·4	0·5640	174·50	1·0334	2520	1·2424	2569
9·8890	308·0	0·3905	120·27	1·3859	2533	1·5293	2562
9·9672	306·9	0·3960	121·53	1·6739	2540	1·8184	2559
18·0235	305·8	0·7190	219·87	2·0798	2541	2·3411	2555
15·9152	304·5	0·6340	193·05	2·5719	2526	2·8027	2550
2. Wassermenge: 298·27 g.							
19·5088	314·4	+ 0·7720	+ 242·72	0·2800	+ 2618	0·5600	+ 2618
11·5810	311·4	0·4525	140·91	0·7279	2534	0·8958	2587
14·4032	308·9	0·5255	162·33	1·0902	2523	1·2845	2567
21·8447	306·4	0·8691	266·30	1·6013	2539	1·9180	2558
23·5932	305·7	0·9395	287·21	2·2601	2535	2·6022	2552

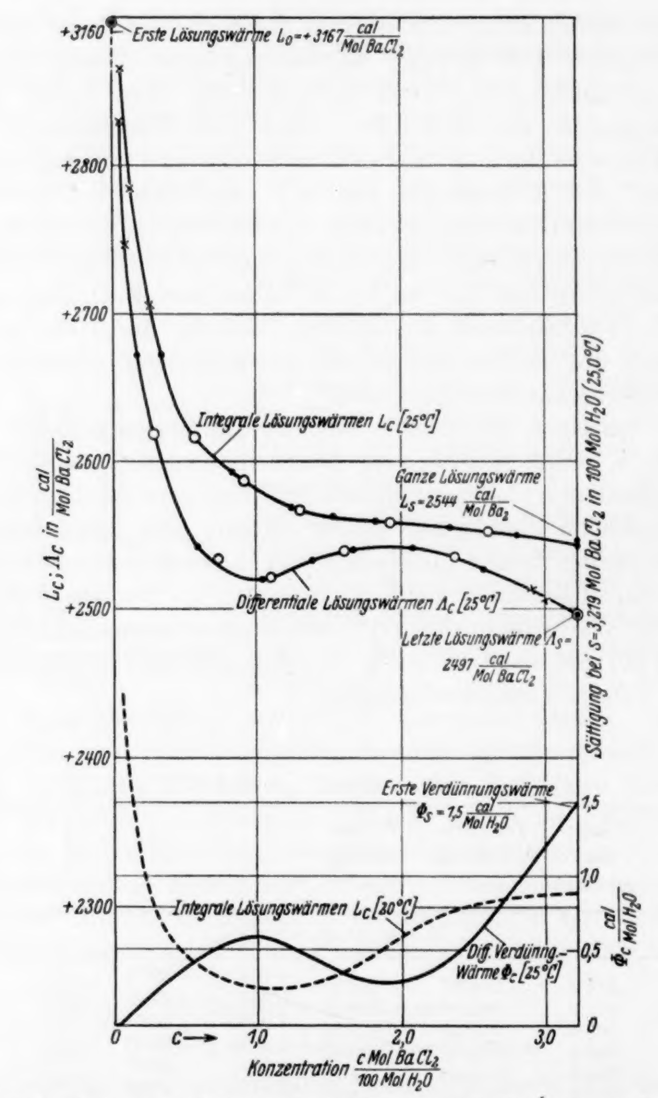


Fig. 2. Molare Lösungs- und Verdünnungswärmen von $BaCl_2$, isotherm bei 25·00° C.

2. Ganze Lösungswärme und letzte Lösungswärme.

Zur Erlangung der ganzen Lösungswärme L_s wurden, ausgehend von gesättigter Lösung und reinem Wasser, zwei Verdünnungswärmen gemessen. Die Lösung wurde mit der bei J. Wüst und E. Lange (loc. cit.) beschriebenen Vorrichtung bei 25·00° gesättigt. Die Kon-

zentrationsbestimmung geschah durch Eindampfen der Lösung und Wägung des bei 400° getrockneten Salzes. Es wurde der Wert $c_s = 3{\cdot}219$ gefunden, in genügender Übereinstimmung mit dem Wert 3·222 von J. R. I. HEPBURN[1]). Die Verdünnungswärmen finden sich in Tabelle 2 und liefern unter Verwendung des entsprechenden aus Fig. 1 interpolierten Anschlusswertes L_{c_a} als Mittelwert für die ganze Lösungswärme den Wert $L_s = +2544$ cal/Mol.

Tabelle 2. Gemessene Verdünnungswärmen.

Ausgangssystem			c_e	Wärmetönung cal	$V_{c_e c_a}$	L_{c_a} aus Fig. 1	L_s
gesättigte Lösung		Wasser					
g	c_a	g					
6·312	3·219	287·84	0·1791	+ 6·02	+ 198·6	+ 2745	+ 2546
8·833	3·219	286·17	0·2465	7·00	165 0	2708	2543

Im Mittel: $L_s = +2544$ cal/Mol.

Da die Kurve der integralen Lösungswärmen im Konzentrationsgebiet von $c = 2{\cdot}8027$ bis zur Sättigung mit sehr geringer Neigung verläuft, war es nicht notwendig, zur Bestimmung von L_c-Werten in diesem Gebiet weitere Verdünnungswärmen zu messen; es konnten vielmehr jene mit genügender Genauigkeit aus der durch die beiden Messpunkte bei $c = 2{\cdot}8027$ und $c = 3{\cdot}219$ gelegten Kurve entnommen und aus ihnen die für die entsprechenden mittleren Konzentrationen geltenden intermediären Lösungswärmen nach der Beziehung

$$\Lambda'_c = L_c + c_m \frac{L_{c_a} - L_{c_e}}{c_a - c_e} \qquad (1)$$

errechnet werden. Deren Extrapolation liefert alsdann die letzte Lösungswärme. Hierfür ergibt sich der Wert von $\Lambda_s = +2497$ cal/Mol [siehe dazu die Tabelle 4 und Fig. 2 (x)].

3. Lösungswärmen im Gebiet grosser Verdünnung und erste Lösungswärme.

Bei den Konzentrationen unterhalb $c = 0{\cdot}3$ werden bei unmittelbarer Messung der Lösungswärmen die Fehler zu gross. Auch durch Messung von Verdünnungswärmen liess sich bei der verwendeten Apparatur eine brauchbare Genauigkeit nicht erzielen. Es liegen aber bereits Messungen von Verdünnungswärmen vor, die mit grosser Genauigkeit durchgeführt worden sind, und zwar einerseits von

[1]) HEPBURN, J. R. I., J. chem. Soc. London **1932**, 557.

Th. W. Richards und M. Dole[1]) im Konzentrationsgebiet von 2 bis 0·0312 und andererseits von E. Lange und H. Streeck[2]) im Konzentrationsgebiet von 0·1796 bis 0·0001065.

Mit Hilfe der Messungen von Richards und Dole und des interpolierten Anschlusswertes bei $c = 2$ von $L_c = +2557$ cal/Mol lässt sich für $c = 1$ und 0·5 ein Vergleich mit unseren integralen Lösungswärmen durchführen. Wie Tabelle 3 zeigt, stimmen die nach Richards und Dole errechneten L_c-Werte mit den direkt gemessenen innerhalb der Fehlergrenze gut überein, so dass diese Verdünnungswärmen auch für die Berechnung der L_c-Werte in Tabelle 3 im Gebiete grosser Verdünnung verwendet wurden. Drei dieser Werte (x) sind in Fig. 2 eingezeichnet.

Tabelle 3. Aus Verdünnungswärmen berechnete L_c-Werte.

$c_a - c_e$	$V_{c_e c_a} = L_{c_e} - L_{c_a}$	L_{c_e} Richards u. Dole	L_{c_e} S. u. C.	Δ in Prozent
2·0—2·0	—	$L_{c_a} = +2557$	+2557	0
2·0—1·0	+21·7	2579	2580	−0·04
2·0—0·5	75·5	2633	2630	+0·11
2·0—0·25	148·6	2706	—	—
2·0—0·125	228·3	2785	—	—
2·0—0·0625	305·9	2863	—	—
2·0—0·0313	374·3	2931	—	—
2·0—0·0156	436·2	2993	—	—
0·0181—0·0181	—	$L_{c_a} = +2975$	E. Lange u. H. Streeck, loc. cit.	
0·0181—0·00018	+170	3145		
0·0181—0	192	$L_0 = +3167$		

Die Werte von Lange und Streeck stimmen mit denen von Richards und Dole, soweit sie im gleichen Konzentrationsgebiet liegen, ebenfalls gut überein. Zwei dieser Werte sind zur Berechnung der L_c-Werte im Gebiete äusserster Verdünnung in Tabelle 3 verwendet worden. Unter Zugrundelegung einer wahrscheinlichsten Grenzneigung der Kurve der integralen Verdünnungswärmen berechnen Lange und Streeck die Verdünnungswärmen V_c, die man erhält, wenn man von einer bestimmten Konzentration c bis ins Unendliche verdünnt. Unter Benutzung eines solchen V_c-Wertes für die Konzentration $c = 0·0181$ und des zu dieser Konzentration gehörigen L-Wertes $= 2975$ cal/Mol ergibt sich die erste Lösungswärme zu $L_0 = +3167$ cal/Mol.

[1]) Richards, Th. W. und Dole, M., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 794.
[2]) Lange, E. und Streeck, H., Z. physik. Chem. (A) **152** (1931) 1.

Aus den so erhaltenen L_c-Werten wurden die für die entsprechenden mittleren Konzentrationen geltenden Λ_c-Werte nach der Beziehung (1) berechnet. Sie sind in die Tabelle 4 aufgenommen und zwei Werte davon (x) in Fig. 2 eingetragen.

Tabelle 4. Berechnete Λ_c-Werte.

c_a	c_e	$c_a - c_e$	$L_{c_e} - L_{c_a} = V_{c_e c_a}$	c_m	L_c	Λ_c
3·219	2·803	0·416	+ 5·9	3·011	+ 2549·9	+ 2507
3·219	2·602	0·617	8·1	2·911	2552·1	2514
0·125	0·0625	0·0625	77·6	0·0938	2864·2	2746
0·0625	0·0313	0·0313	68·4	0·0469	2932·6	2829
0·0313	0·0156	0·0156	61·9	0·0234	2994·5	2900

4. Wärmekapazitäten und spezifische Wärmen.

Aus den experimentell gemessenen Wasserwerten im Temperaturbereich von 25·00° bis 25·5° C wurden, unter Berücksichtigung der Abhängigkeit des Wasserwertes des Calorimetersystems von der Menge der Füllung sowie der Wärmekapazitäten der Zinnverschlüsse, die Wärmekapazitäten der Lösungen, bezogen auf 100 Mol Wasser, sowie

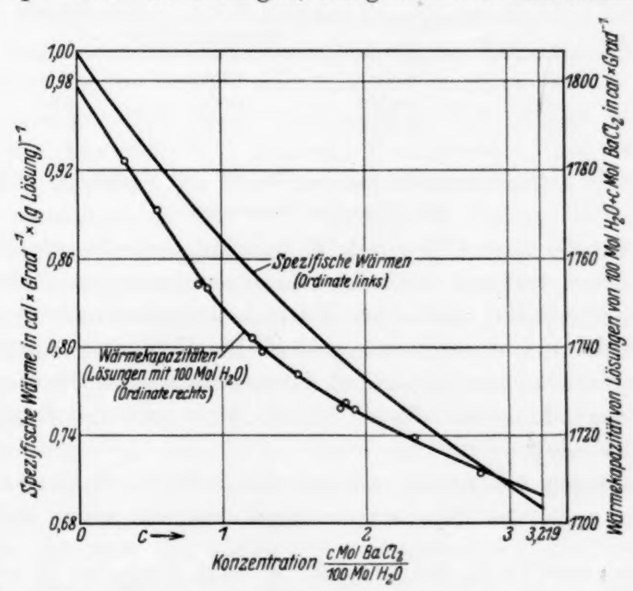


Fig. 3. Wärmekapazitäten und spezifische Wärmen wässeriger $BaCl_2$-Lösungen bei 25° C[1]).

[1]) Vgl. die Bemerkung zur Tabelle 5.

die spezifischen Wärmen berechnet. Diese Werte sind in Fig. 3 dargestellt und für runde Konzentrationen in Tabelle 6 angegeben.

In der Literatur liegen neuere genaue Messungen der spezifischen Wärmen vor von TH. W. RICHARDS und M. DOLE[1]). Sie wurden erhalten aus der Messung der spezifischen Wärme bei einer bestimmten Konzentration und Berechnung für die übrigen Konzentrationen aus gemessenen Verdünnungswärmen nach dem Satz von KIRCHHOFF, wobei die Voraussetzung gemacht wird, dass der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme der Salzlösung annähernd gleich dem des reinen Wassers ist. Die auf Wasser von 25° bezogenen Werte wurden zum Vergleich in Tabelle 5 auf Wasser von 15° umgerechnet. Die Abweichungen zwischen den Werten von RICHARDS und DOLE einerseits und den unsrigen andererseits liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Tabelle 5.
Vergleich von spezifischen Wärmen ($t = 25°$).

Konzentration c	Spezifische Wärmen		Δ in Prozent
	RICHARDS u. DOLE	S. u. C. (interpoliert)[2])	
0·50	0·9291	$0{\cdot}930_2$	+ 0·12
1·00	0·8706	$0{\cdot}871_0$	− 0·05
2·00	0·7775	$0{\cdot}777_5$	0·0

5. Zusammenstellung der Werte und Vergleich mit früheren Messungen.

In Tabelle 6 sind für runde Konzentrationen die aus der Fig. 2 interpolierten Lösungs- und Verdünnungswärmen und deren Temperaturkoeffizienten, sowie die Wärmekapazitäten und spezifischen Wärmen der Salzlösungen angegeben. Die Temperaturkoeffizienten der differentiellen und integralen Lösungswärmen wurden errechnet unter Verwendung des Wertes für die Molwärme des festen $BaCl_2$ von 17·96 cal/Mol · Grad[3]).

Messungen von Lösungswärmen des $BaCl_2$ mit Angabe der Konzentration und der Temperatur liegen vor von einer Reihe von

[1]) RICHARDS, TH. W. und DOLE, M., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 794.
[2]) Diese Werte sind gemessen zwischen 25·0° und 25·5°; sie gelten also streng bei 25·25°. Die Abweichung gegen die Werte bei 25° liegt aber innerhalb der Fehlergrenze (siehe RICHARDS und DOLE, loc. cit.). [3]) SCHOTTKY, H., Z. physik. Chem. **64** (1908) 430.

Tabelle 6. Interpolierte Lösungs- und Verdünnungswärmen von $BaCl_2$ bei 25·0° mit zugehörigen Temperaturkoeffizienten sowie Wärmekapazitäten und spezifische Wärmen der Lösungen.

c	Integrale Lösungswärme		Differentiale Lösungswärme		Differentiale Verdünnungswärme		Wärmekapazität der Lösung bezog. auf 100 Mol H_2O	Spezifische Wärmen
	L_c cal/Mol	$\frac{d L_c}{d T}$	Λ_c cal/Mol	$\frac{d \Lambda_c}{d T}$	Φ_c cal/Mol H_2O	$\frac{d \Phi_c}{d T}$		
0	$L_0 = +3167$		$\Lambda_0 = +3167$		$\Phi_0 = 0$		1798·5	0·998$_3$
0·0313	2933		2876		+[0·02]		1797	0·995$_3$
0·0625	2864		2802		[0·04]		1795	0·990$_6$
0·125	2787	+80 [1])	2697		[0·11]		1792	0·981$_4$
0·25	2706	78 [1])	2628		[0·2]		1786	0·963$_9$
0·50	2630	73 [1])	2556		0·4		1773	0·930$_7$
1·00	2589	68·6 [1])	2521	+56·6	0·6	+0·1	1749	0·871$_5$
1·5	2563	61·0	2537	42·1	0·4	0·2	1734	0·820$_2$
2·0	2557	55·2	2541	35·5	0·3	0·4	1724	0·778$_0$
2·5	2552	50·8	2529	32·7	0·6	0·5	1716	0·740$_0$
3·0	2547	47·7	2508	32·0	1·2	0·5	1709	0·704$_2$
$c_s = 3·219$	$L_s = +2544$	46·6	$\Lambda_s = +2497$	31·8	$\Phi_s = 1·5$	0·5	1706	0·690$_0$

Autoren. Bei der Messung der Lösungswärme des $BaCl_2$ ist mit einer Anzahl Fehlerquellen zu rechnen, die es verständlich erscheinen lassen, dass eine Übereinstimmung mit älteren Messungen, bei denen diese nicht beachtet worden sind, kaum zu erwarten ist. Die Wärmetönung der Reaktion $BaCl_2 + H_2O = BaCl_2 \cdot H_2O$ beträgt nach Messungen von SCHOTTKY [2]) + 3·6 kcal. Das bedeutet, dass ein Gehalt des Salzes von etwa 0·1 Gewichtsproz. Wasser bereits einen Fehler in der Lösungswärme von 1·5% verursacht. Hierauf führen wir es zurück, dass es uns nicht möglich war, mit Präparaten, die wir im Stickstoffstrom getrocknet hatten, innerhalb der angegebenen Fehler reproduzierbare Resultate zu bekommen. Dies gelang erst, nachdem das Salz in der angegebenen Weise geschmolzen worden war. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass das Salz nicht alkalisch wird, denn ein Gehalt von 0·1% $Ba(OH)_2$ bedeutet einen Fehler in der Lösungswärme von etwa 0·6%. Ausserdem ist die Angabe der Messtemperatur nötig. Eine Änderung der Temperatur um 1° ruft eine Änderung in der Lösungswärme von etwa 3% hervor.

Rechnet man die vorliegenden Angaben auf die Temperatur von 25° um, so findet man die folgenden Werte:

[1]) Diese Temperaturkoeffizienten sind berechnet unter Benutzung der Verdünnungswärmen von RICHARDS und DOLE bei 20° und 25° und gelten bei 22·5°.
[2]) SCHOTTKY, H., Z. physik. Chem. **64** (1908) 430.

THOMSEN[1]) (1877). . . $L_c = 2763$ cal/Mol bei $c = 0{\cdot}25$ ($t = 16°$ C; $L_c = 2070$ cal/Mol)
SCHOTTKY[2]) (1908) . . $L_c = 2646$ cal/Mol bei $c = 0{\cdot}25$ ($t = 17°$ C; $L_c = 2022$ cal/Mol)
BERTHELOT[3]) (1883) . $L_c = 2711$ cal/Mol bei $c = 0{\cdot}5$ ($t = 18°$ C; $L_c = 2200$ cal/Mol).

Unsere Messungen ergaben bei einer Konzentration von 0·25 den Wert $L_c = 2706$ cal/Mol und bei einer Konzentration von 0·5 den Wert $L_c = 2630$ cal/Mol. Die älteren Werte von BERTHELOT und THOMSEN liegen höher, der neuere Wert von SCHOTTKY niedriger als der hier gefundene. Ausserdem liegen noch neuere Messungen bei $t = 0°$ C von L. LEHTONEN[4]) vor, die nicht sehr genau sein dürften. Auch ist der Temperaturunterschied gegen unsere Messungen zu gross, um eine Umrechnung auf 25° vornehmen zu können.

6. Diskussion der Resultate.

Vergleicht man die Kurven der Lösungswärmen des $BaCl_2$ mit denjenigen der näher untersuchten Alkalihalogenide (*LiCl*, *LiBr*, *NaCl*, *NaBr*, *NaJ*, *KF*, *KCl*, *KBr* und *KJ*), so fällt in dem Verlauf der Λ_c-c-Kurve das Minimum bei etwa $c = 1{\cdot}0$ Mol $BaCl_2$/100 Mol H_2O und das Maximum bei $c = 1{\cdot}9$ auf, die sich in den Λ_c-Werten allerdings nur um 22 cal unterscheiden. Die Λ_c-c-Kurven der Alkalihalogenide zeigen jedoch kein prinzipiell anderes Verhalten. Auch bei diesen kann man als allgemeinen Charakter feststellen, dass die Λ_c-Werte mit steigender Konzentration zuerst stark abfallen ($-\Delta\Lambda_c/\Delta\sqrt{c} = \sim 370$), was den von der DEBYE-HÜCKELschen Theorie für kleine Konzentrationen geforderten positiven Verdünnungswärmen entspricht, ein Minimum durchlaufen, dann ein Maximum, um wieder abzufallen. Doch sind die einzelnen Teile der Kurve bei den verschiedenen Salzen verschieden stark ausgeprägt. Um das Verhalten der Λ_c-Werte mit Änderung der Konzentration im Zusammenhang überblicken zu können, sind in Fig. 4 die Neigungen der Λ_c-$\sqrt{c}$-Kurven, $-\Delta\Lambda_c/\Delta\sqrt{c}$ gegen $\sqrt{c}$, aufgetragen. Die Darstellung mit $\sqrt{c}$-Koordinaten wurde aus dem Grunde gewählt, weil nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie diese Neigungen für $\sqrt{c}$ gegen Null einem endlichen Grenzwert zustreben.

Es gilt für $c \to 0$:

$$-\frac{d\Lambda_c}{d\sqrt{c}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{dV_c}{d\sqrt{c}}. \qquad (2)$$

---

[1]) THOMSEN, J., J. prakt. Chem. **16** (1877) 109. [2]) SCHOTTKY, H., Z. physik. Chem. **64** (1908) 430. [3]) BERTHELOT, M. und ILOSVAY, Ann. Chim. Physique (5) **29** (1883) 303. [4]) LEHTONEN, L., Soc. Fenn. Comm. **1**, Heft 13 (1922 bis 1923) 1 bis 9.

Diese Gleichung folgt aus den z. B. bei E. LANGE[1]) angegebenen Beziehungen zwischen den Grössen Λ_c, L_c, V_c und c unter Benutzung des Grenzgesetzes

$$V_c = k \cdot \sqrt{c}.$$

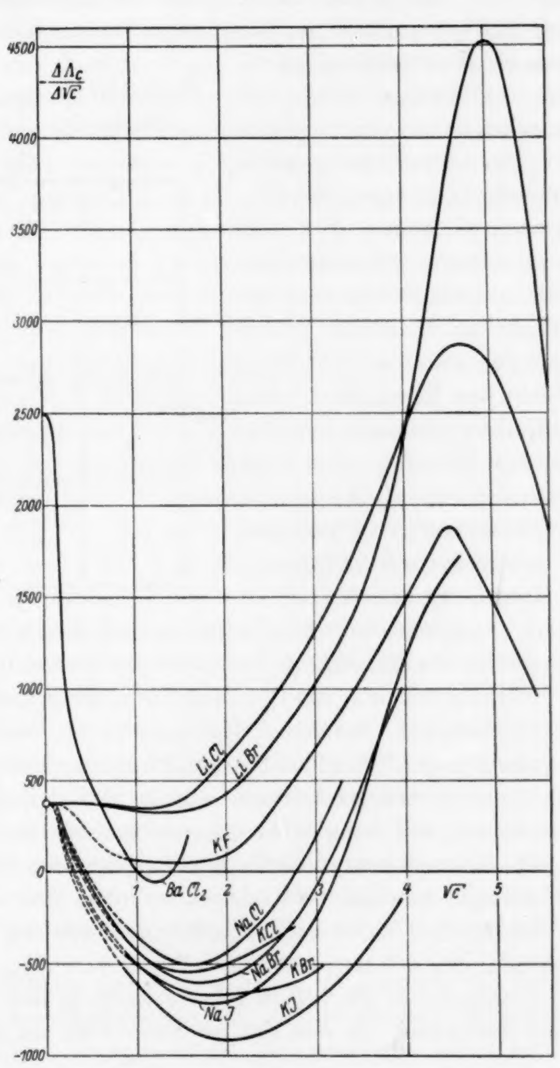


Fig. 4. $-\Delta \Lambda_c / \sqrt{c}$-Kurven der Alkalihalogenide und des $BaCl_2$ bei 25° C.

[1]) LANGE, E., Habilitationsschrift. München 1927. (Fortschritte der Chemie, Physik und physik. Chemie, Bd. 19, Heft 6.)

Für den Grenzwert $dV_c/d\sqrt{c}$ bezüglich der Alkalihalogenide wurde ein Mittelwert von 247, der den Messungen von E. LANGE und Mitarbeitern entnommen wurde[1]), bezüglich des $BaCl_2$ die von E. LANGE und H. STREECK[2]) angegebene wahrscheinlichste Grenzneigung der V_c-Werte des $BaCl_2$ von 1666 in Gleichung (2) eingesetzt. Die im Gebiete grösserer Verdünnung gestrichelten Teile der Kurven sollen den Verlauf nur schematisch wiedergeben.

Tabelle 7[3]). c_{min}- und c_{max}-Werte der Λ_c-c-Kurve.

	Li	*Na*	*K*
F	—	—	*W*
Cl	*W*	— 8	0·164 [10·8]
Br	*W*	0·15 9·5	0·12 [14]
J	—	— 10·3	— [16·3]

Bei den *Na*- und *K*-Halogeniden liegen (vgl. Tabelle 7) die ersten Schnittpunkte mit der $\sqrt{c}$-Achse, d. h. die Minima der Λ_c-c-Kurven, soweit diese gemessen sind, unterhalb von $c = 0·17$; und zwar liegt das Minimum, wenn man Salze mit gleichem Ion betrachtet, bei um so höheren Konzentrationen, je kleiner der Radius r des (nicht hydratisierten) variablen Ions ist. Das folgt aus den Messungen der V_c-Werte von E. LANGE und Mitarbeitern[4]). Dagegen liegt in Fig. 4 der zweite Schnittpunkt mit der $\sqrt{c}$-Achse, der dem Maximum der Λ_c-c-Kurve entspricht, bei um so niedrigeren Konzentrationen, je kleiner der r-Wert des variablen Ions ist. Dieses Maximum ist allerdings bei der Temperatur von 25° C (ausser beim $BaCl_2$) nur bei den *Na*-Halogeniden realisiert. Bei den *K*-Halogeniden ist die Löslichkeit dafür nicht gross genug. Um aber die *K*-Salze in die Diskussion der Abstufung mit einbeziehen zu können, wurden die $\Delta\Lambda_c/\Delta c$-Kurven bis zum Schnittpunkt mit der c-Achse extrapoliert, was im Gegensatz zu den $\Delta\Lambda_c/\Delta\sqrt{c}$-Kurven mit einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Genauigkeit möglich ist. Die erwähnten Abstufungen in der Lage der Minima und Maxima der Λ_c-c-Kurven bedeuten nun, dass mit Verminderung der r-Werte sich die c-Werte von Λ_{min} und Λ_{max} immer mehr annähern, bis die beiden Extremwerte in den Fall eines Wendepunktes übergehen. In der Tat ist dieser Fall bei den unter-

[1]) Siehe z. B. Z. Elektrochem. **36** (1930) 772. [2]) LANGE, E. und STREECK, H., loc. cit. [3]) Die oberen Zahlen bedeuten c_{min}, die unteren c_{max}. Die eingeklammerten Werte sind extrapoliert. W = Wendepunkt. [4]) Vgl. z. B. die Zusammenstellung: Z. Elektrochem. **36** (1930) 772.

suchten Salzen mit dem kleinsten Kation *Li* bzw. dem kleinsten Anion *F* realisiert. Siehe dazu Tabelle 7 und die *LiCl*-, *LiBr*- und *KF*-Kurve in Fig. 4. Im übrigen reihen sich diese Salze auch insofern in die Regelmässigkeiten der übrigen Alkalihalogenide ein, als beim Vergleich von Salzen mit einem gemeinsamen Ion das Minimum in Fig. 4 allgemein um so tiefer liegt, je grösser das variable Ion ist.

Die Lage der Kurven in Fig. 4 in bezug auf die $\Delta\Lambda_c/\Delta\sqrt{c}$-Achse muss nun beträchtlich von der Temperatur abhängig sein. Im Falle des $BaCl_2$ kann man dies in der Fig. 2 aus dem Vergleich der zwei für 25° und 20° gültigen L_c-Kurven schliessen. Letztere wurde aus der 25°-Kurve im Gebiet zwischen $c = 2$ bis zur Sättigung mit Hilfe der zugehörigen Temperaturkoeffizienten, in den verdünnteren Lösungen aus den bei 20° gemessenen Verdünnungswärmen von RICHARDS und DOLE (loc. cit.) berechnet. Wie ersichtlich, muss bei 20° das Minimum und das Maximum in der Λ_c-c-Kurve wesentlich stärker ausgeprägt sein, d. h. in Fig. 4 würde die $BaCl_2$-Kurve bei 20° wesentlich tiefer liegen als bei 25°. Es wird daher schon bei Temperaturen wenig über 25° der Verlauf der Λ_c-c-Kurve des $BaCl_2$ analog dem der *Li*-Halogenide sein. Umgekehrt gewinnt bei $-25°$ C die Λ_c-c-Kurve des *LiCl*, die von E. LANGE und F. DÜRR (loc. cit., Fig. 2) aus den L_c-Werten bei $+25°$ und den zugehörigen Temperaturkoeffizienten berechnet wurde, hinsichtlich des Verlaufes in der Gegend der Extremwerte eine grosse Ähnlichkeit mit der des $BaCl_2$.

Es ist bemerkenswert, dass das $BaCl_2$, obwohl es in bezug auf seine relativ geringe Löslichkeit viel näher etwa den Kaliumhalogeniden als den äusserst hygroskopischen Lithiumhalogeniden steht, in seinem thermochemischen Verhalten in Lösung mehr den letzteren Salzen ähnelt. Das könnte damit zusammenhängen, dass in nicht sehr konzentrierten Lösungen, in welchen der Assoziation der Ionen noch keine ausschlaggebende Bedeutung zukommt, bei der elektrostatischen Feldwirkung die doppelte Ladung des Ba^{2+} sich ähnlich auswirkt wie der kleine Radius des Li^+.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. FAJANS für das fördernde Interesse und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung von Apparaten. Der eine von uns (COBLANS) erlaubt sich, der Universität von Südafrika für die Gewährung eines „Croll Scholarship" seinen ergebensten Dank auszusprechen.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Bücherschau.

Ergebnisse der Enzymforschung. Herausgegeben von F. F. NORD und R. WEIDENHAGEN. Bd. V. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1936. XI und 378 S. Mit 16 Abb. 28.50 RM., Leinen 30.— RM.

Von den von NORD und WEIDENHAGEN seit 1932 herausgegebenen „Ergebnisse der Enzymforschung" liegt jetzt der 5. Band vor. Er enthält 12 Abhandlungen: W. KUHN, Optische Spezifität von Enzymen; A. MCKENZIE, Asymmetrie-Synthesis; W. GRASSMANN und F. SCHNEIDER, Proteasen; H. HAEHN, Autolyse; S. J. FOLLEY und H. D. KAY, The Phosphatases; S. BELFANTI, A. CONTARDI und A. ERCOLI, Lecithasen; Z. J. KERTESZ, Pectic Enzymes; D. MÜLLER, Die Glykoseoxydase; H. SUTTER, Polyphenol-Oxydase; J. SMEDLEY-MACLEAN, The Biochemical Synthesis of Fat from Carbohydrate; R. EMERSON, A Review of Recent Investigations in the Field of Chlorophyll Photosynthesis; B. J. KRIJGSMAN, Die nephelometrische Technik in der Enzymforschung. — Es sind also, ebenso wie in den früheren Bänden, wieder die verschiedenartigsten Gebiete zur Darstellung gekommen. Zwei Drittel der Beiträge stammen diesmal von ausländischen Forschern.

Das gesamte tierische und pflanzliche Leben beruht mit auf der Tätigkeit der Enzyme. Deshalb gibt es nicht viel physiologische Institute, in denen nicht direkt oder indirekt über diese lebendigen Katalysatoren gearbeitet wird und die Enzyme werden auch in zunehmendem Maße in das Arbeitsgebiet chemischer und physikalisch-chemischer Institute einbezogen. Leider ist die literarische Ausbeute dabei immer noch am größten, sehr umfassend und weit zerstreut. Das Erscheinen der „Ergebnisse" ist daher zu begrüßen, in denen jährlich von Spezialforschern über ihr Arbeitsgebiet berichtet wird. So wird das Gewinnen und Behalten eines Überblicks über die Enzymforschung sehr erleichtert. Auch der 5. Band erfüllt alle in ihn gesetzten Erwartungen und kann daher warm empfohlen werden. Wie die Gesamtheit der bisher erschienenen Bände zeigt, ist die Gefahr einseitiger Darstellung durch die Auswahl der Verfasser in glücklicher Weise vermieden worden. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich; leider ist der Preis nicht gering.

K. Lohmann.

Druckfehlerberichtigung.

In der Abhandlung von LUDWIG RAMBERG,

„Reaktionsgefäße mit veränderlichem Rauminhalt",

Z. physikal. Chem. (A) **176** (1936) 289 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 292, Zeile 3 von unten, muß es unter Z anstatt 0 richtig **20** heißen.

Autorenregister von Band 176.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Sachregister zu Band 171–176.

Jahreszahlen.

1935: Band 171 bis 174. 1936: Band 175 bis 176.

Autorenregister zu Band 171—176.

Jahreszahlen.

1935: Band 171 bis 174. 1936: Band 175 bis 176.

Besprechungen.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 36. 1200.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter bei einem Umfang bis 24 Seiten 100, und von grösseren Arbeiten 50 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift,** einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass Korrekturkosten nur in Höhe von 10 % der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Lotzestraße 8, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Würzburg, Keesburgstraße 28.

